



Synthese hierarchischer carbidabgeleiteter Kohlenstoffe aus Holztemplaten und deren Anwendung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

**M. Sc. Marion Adam
geboren am 06.02.1989 in Bautzen**

eingereicht am

Die Dissertation wurde in der Zeit von November 2012 bis April 2016 an der Professur für
Anorganische Chemie I angefertigt.

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Isaac Newton (1642 - 1726)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	vii
1. Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1. Poröse Materialien	4
2.2. Holz - ein vielseitiger Rohstoff	5
2.2.1. Aufbau des Holzes	5
2.2.1.1. Chemische Holzbestandteile	5
2.2.1.2. Zellwandaufbau	8
2.2.1.3. Mikroskopische Holzstruktur	9
2.2.2. Materialien aus Holz	12
2.2.2.1. Keramische Materialien aus Holztemplaten	13
2.2.2.2. Poröse Kohlenstoffe über Aktivierungsverfahren	15
2.3. Carbidabgeleitete Kohlenstoffe - <i>carbide-derived carbons</i>	22
2.3.1. CDC-Prozess - Synthese und Struktur von Carbiden und CDCs	23
2.3.1.1. Carbide	23
2.3.1.2. Eigenschaften von CDCs	25
2.3.2. Hierarchische CDCs	28
2.4. Anwendungen poröser Kohlenstoffe	31
2.4.1. Lithium-Schwefel-Batterie	31
2.4.2. Flüssigphasenadsorption	33

2.5. Bestimmung von porösen Materialeigenschaften	35
2.5.1. Physisorption	35
2.5.1.1. Physisorptionsisothermen- und -hysteresetypen	36
2.5.1.2. Auswertungsmethoden der Physisorption	40
2.5.2. Infrisorp-Technik	42
3. Experimentelles	44
3.1. Holz-CDCs über Imprägnierungsverfahren	44
3.2. Synthese von aktivierten Holz-CDCs	45
3.3. Lösungsmittelaustausch von Nadelhölzern	47
3.4. Synthese von CDC-Stäbchen mittels Holztemplaten	48
3.5. Charakterisierung der synthetisierten Proben	49
3.6. Elektrochemische Untersuchung in einer Lithium-Schwefel-Batterie	52
3.7. Untersuchungen zur Adsorptionskapazität	53
4. Auswertung und Diskussion	56
4.1. Synthese von Holz-CDCs	56
4.1.1. Untersuchungen zum Syntheseverlauf und zur Wirtschaftlichkeit	56
4.1.2. Variation von Syntheseparametern	65
4.1.2.1. Einfluss der Imprägnierparameter	65
4.1.2.2. Verhalten von nativem und pyrolysiertem Birkenholz als Templat	71
4.1.2.3. Einfluss des Holztemplates	73
4.1.2.4. Einfluss der Chlorierungstemperatur	84
4.1.3. Hysterephänomen bei Stickstoffphysisorption - Kinetikuntersuchungen	87
4.1.3.1. Belsorp-HP	91
4.1.3.2. Infrisorp	96
4.1.4. Zwischenfazit I	100
4.2. Lösungsmittelaustausch zur Vorbehandlung von Nadelhölzern	101

4.3. Aktivierungsmethoden	105
4.3.1. Synthese aktivierter Birken-CDCs	106
4.3.1.1. Physikalische Aktivierung mittels Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf	106
4.3.1.2. Chemische Aktivierungsmethoden	113
4.3.2. Verhalten anderer Holzarten in der Kombination von Holztemplataktivierung und CDC-Synthese	124
4.3.3. Zwischenfazit II	126
4.4. Holztemplate zur Synthese von CDC-Stäbchen	127
4.4.1. Synthese von hochporösen Fichten-CDC-Stäbchen	127
4.4.2. Veränderung der Syntheseparameter	131
4.4.2.1. Vergleich unterschiedlicher Holztemplate	132
4.4.2.2. Untersuchungen zum Syntheseverlauf an Birken-CDC-Stäbchen	133
4.4.2.3. Synthese von Fichten-CDC-Stäbchen mit unterschiedlicher Anzahl an Imprägnierungen	135
4.5. Holz-CDCs als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien	136
4.6. Adsorption von Wassers Schadstoffen	141
4.6.1. Adsorption von Quecksilber(II)-Ionen	141
4.6.2. Adsorption von Methylenblau und Diclofenac	145
5. Zusammenfassung	150
A. Anhang	169
Danksagung	180
Publikationen	182
Erklärung	185

Abkürzungen

BET	Auswertungsmethode für Physisorptionsuntersuchungen nach Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Auswertungsmethode für Physisorptionsuntersuchungen nach Barrett, Joyner, Halenda
CDC	carbidabgeleiteter Kohlenstoff (<i>carbide-derived carbon</i>)
CMK	Poröse Kohlenstoffklasse - <i>Carbon Mesostructured by KAIST</i>
EDX	Elektronendispersive Röntgenspektroskopie
FH	Frühholz
HSDM	Modell zur Adsorptionskinetik - <i>homogeneous solid diffusion method</i>
IR	Infrarotspektroskopie
LDF	Modell zur Adsorptionskinetik - <i>linear driving force</i>
MB	Methylenblau
MCF	Poröse Materialklasse - <i>Mesocellular Foam</i>
MCM	Poröse Silika-/Aluminaklasse - <i>mobile composition of matter</i>
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung (<i>metal-organic framework</i>)
NLDFT	Auswertungsmethode für Physisorptionsuntersuchungen - <i>Non-Local Density Functional Theory</i>
PV	Porenvolumen
QSDFT	Auswertungsmethode für Physisorptionsuntersuchungen - <i>Quenched Solid Density Functional Theory</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SH	Spätholz
SMP-10	Allylhydridopolycarbosilan von Starfire
SSA	spezifische Oberfläche (<i>specific surface area</i>)
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

1. Motivation

Poröse Materialien sind sowohl in der Industrie als auch im Alltag omnipräsent. Die Vielfalt poröser Materialien reicht dabei von Materialien mit Mikroporen mit Durchmessern bis 2 nm über Materialien mit Mesoporen (2 - 50 nm) bis zu makroporösen Materialien mit Porendurchmessern über 50 nm und hierarchischen Materialien, die mehrere Porengrößen miteinander vereinen. Mit ihrer hohen chemischen, thermischen und physikalischen Beständigkeit sowie der biologischen Kompatibilität nehmen poröse Kohlenstoffe dabei eine besondere Rolle ein. Aufgrund dieser Eigenschaften und ihrer hohen spezifischen Oberfläche, einstellbaren Porengrößen und großen Vielfalt haben sie Anwendung in der Katalyse, in Adsorptions- und Separationsprozessen, in elektrochemischen Energiespeichern, sowie in biologischen Prozessen gefunden und in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. In all diesen Anwendungen ist eine hohe spezifische Oberfläche des Materials, welche durch das Vorhandensein von Mikroporen erreicht wird, essentiell für eine gute Performance, wie einen hohen katalytischen Umsatz und eine hohe Adsorptionskapazität. Rein mikroporöse Systeme weisen allerdings, aufgrund der sehr langsamen Diffusion in den kleinen Poren, große Probleme im Stofftransport auf. Diese Stofftransportlimitierungen führen zu einem erheblichen Druckverlust, Verlust an Kapazität und Umsatz, sowie Selektivitätsänderungen in katalytischen Prozessen. In vielen Anwendungen ist daher die Kombination einer hohen spezifischen Oberfläche und eines guten Stofftransportes unabdingbar. Die Synthese von hierarchisch strukturierten Kohlenstoffen mit einem hohen Mikroporenanteil für eine hohe spezifische Oberfläche und großen Transportporen (Meso- und/oder Makroporen) ist daher von besonderem wissenschaftlichen wie technischen Interesse.

Carbidabgeleitete Kohlenstoffe (*carbide-derived carbons* - CDC) [1–3] stellen eine besondere Klasse von Kohlenstoffmaterialien dar, bei welchen durch Ätzung die Metall- oder Halbmetallatome der Carbide aus der Struktur selektiv entfernt werden und so vorrangig mikroporöse Kohlenstoffmaterialien gebildet werden. CDCs können mittels elektrochemischem Ätzen oder hydrothormaler sowie Vakuumbehandlung synthetisiert werden, das Verfahren der Hochtemperaturchlorierung ist aufgrund der einfachen Handhabung und Anwendbarkeit auf alle gebräuchlichen Carbide allerdings die am häufigsten angewendete Methode. Die Porengröße und -verteilung der CDCs kann dabei sehr leicht über die Wahl des verwendeten

Carbides und der Prozessparameter eingestellt werden. Die Einführung von Transportporen erfolgt über verschiedene Templatverfahren. Hierbei wird der carbidische Präkursor durch Template in eine poröse Struktur gebracht, welche während des Hochtemperaturhalogenierungsprozesses intakt bleibt und so die Synthese mikroporöser CDC-Materialien mit zusätzlicher Meso- oder Makroporosität erlaubt. Hierbei ist eine Vielzahl synthetischer Verfahren zur Inkorporation von Poren bekannt. So können über Hart- und Weichtemplatverfahren, sowie über Emulsionen CDCs mit unterschiedlichen Porengeometrien, -anordnungen und -größen synthetisiert werden [4–6]. Die meist sehr zeitaufwendigen und teuren Synthesen, welche mit einem großen Materialaufwand oft auch toxischer Substanzen verbunden sind, stellen allerdings große Nachteile synthetischer Template dar. Aufgrund des hohen zeitlichen, synthetischen, finanziellen und materiellen Aufwandes sind aus kommerzieller Sicht daher nur Synthesen im kleinen Maßstab möglich, welche den breiten Einsatz in verschiedenen Anwendungsfeldern stark limitieren. Dem gegenüber stehen Biotemplate, welche sich durch ihre hohe Verfügbarkeit, Nachhaltigkeit und geringen Kosten, welche bis zu 3000-fach geringer als synthetische Template sind, auszeichnen. Die Nutzung von Abfallprodukten der Lebensmittel-, Papier- und Holzindustrie stellt einen weiteren Vorteil dieser Materialien dar. Holz als Biotemplat besitzt eine über Jahrmlionen auf Stofftransport optimierte Struktur, welche Holz zu einem vielversprechenden Templat für die Synthese hierarchischer Kohlenstoffe nicht nur aus ökologischer und ökonomischer, sondern vor allem auch aus wissenschaftlicher Sicht macht. Über die Einbringung carbidischer Materialien und anschließendem CDC-Prozess ist die Verknüpfung des Biotemplates Holz mit mikroporösem Kohlenstoff möglich. Die so synthetisierten hierarchisch strukturierten Kohlenstoffmaterialien mit trimodalem Porensystem weisen hohe Oberflächen und ein gutes Transportsystem auf, welche die Möglichkeit zum Einsatz in einem breiten Anwendungsbereich bieten. Eine Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Materialien und deren untersuchten Anwendungen ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

Im Zuge dieser Arbeit wird gezeigt, dass es erstmals möglich ist, Holz als strukturelles Biotemplat mit dem CDC-Prozess zu vereinen um hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien mit hohen spezifischen Oberflächen und einem guten Transportsystem zu synthetisieren. Dabei bleibt das Makroporensystem des Holzes, welches einen gerichteten Stofftransport ermöglicht, vollständig erhalten. Auch die makroskopische Form des Holzes bleibt über den gesamten Syntheseprozess intakt, sodass hierarchische CDC-Formkörper ohne weitere Bearbeitungsschritte, wie Pressen oder Verkleben, hergestellt werden können. Besonders für industrielle Anwendungen, in denen Druckverluste und eine einfache Handhabung der eingesetzten Materialien große ökonomische Bedeutung besitzen, weisen Formkörper gegenüber Pulverproben große Vorteile auf. Ein gezieltes Design der Kohlenstoffmaterialien

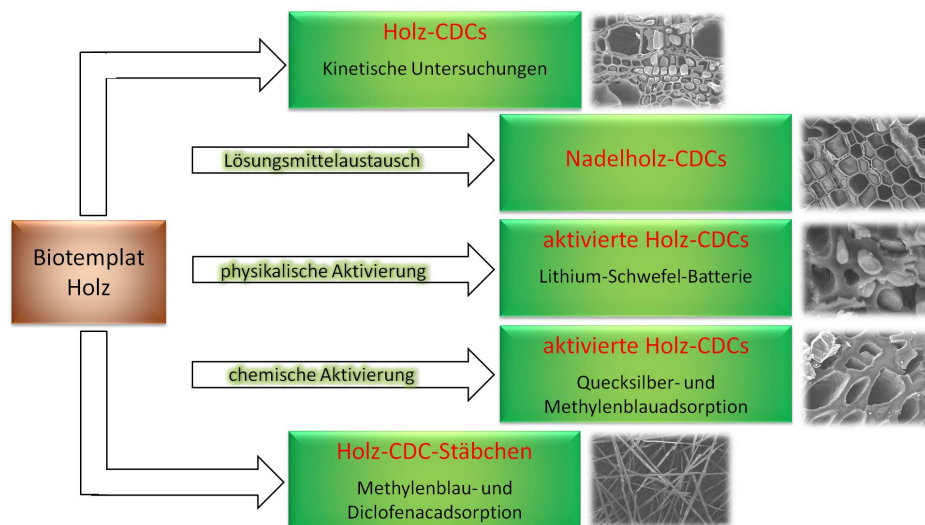


Abbildung 1.1.: Übersicht über synthetisierte biotemplatierte CDC-Materialien und deren untersuchten Anwendungen.

hinsichtlich ihrer porösen Eigenschaften ist über verschiedene Synthesebedingungen und die Verwendung unterschiedlicher Holzarten möglich.

Zur Steigerung der spezifischen Oberfläche wurden verschiedene physikalische und chemische Aktivierungsmethoden untersucht, durch welche neben einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche eine Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche erzielt wurde. Die Vorteile dieser neuartigen Holz-CDC-Materialien gegenüber herkömmlichen Kohlenstoffen wurden in der Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien und bei der Adsorption von Quecksilberionen, als typischen Wasserschadstoff, aus wässriger Lösung gezeigt. Des Weiteren wurden inverse Holz-Replika-Strukturen synthetisiert. Aufgrund ihrer hohen Oberflächen von über $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ und ihres unpolaren Charakters sind diese CDC-Stäbchenstrukturen besonders für die Adsorption von aromatischen, gering bzw. nicht polaren Verbindungen geeignet. Das adsorptive Verhalten der Stäbchenstrukturen wurde bei der Adsorption von Methylenblau, einer in der Literatur häufig verwendeten Beispielsubstanz für die Adsorption voluminöser aromatischer Verbindungen, und von Diclofenac untersucht. Die Entfernung des Schmerzmittels Diclofenac hat, neben der Entfernung anderer aromatischer Medikamente, wie Ibuprofen und Carbamazepin, aufgrund ihres hohen Eintrages in die Umwelt, der nur geringen Entfernung durch herkömmliche Abwasseraufbereitung und der damit verbundenen starken Anreicherung in der Natur, in den letzten 10 Jahren deutlich an ökologischer, politischer und wissenschaftlicher Bedeutung gewonnen. Die hervorragende Adsorptionskapazität der synthetisierten CDC-Stäbchen im Vergleich zu herkömmlichen Kohlenstoffen konnte in dieser Arbeit sowohl für Methylenblau wie auch für Diclofenac gezeigt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Poröse Materialien

Als poröse Materialien werden Feststoffe bezeichnet, die eine deutlich höhere innere als äußere Oberfläche aufweisen und so fluide Stoffe im Porenraum aufnehmen können. Poröse Materialien spielen in Natur, Technik und Alltag eine große Rolle. So ist die Porosität von Böden maßgebend für ihre Wasserdurchlässigkeit und die Fähigkeit, Wasser oder Erdöl zu speichern verantwortlich, während die Porosität von Baustoffen, wie bspw. Schaumstoffen, einen immensen Einfluss auf die Wärme- und Schalldämmung, sowie den Feuchtigkeitsaustausch hat. Eine wichtige Rolle spielen poröse Materialien vor allem in der Technik, wo sie unter anderem in der Stofftrennung [7–9], heterogenen Katalyse [10, 11], elektrochemischen Speichermedien [12, 13] und für Adsorptionsprozesse [14, 15] eingesetzt werden. Hierbei wird zwischen Mikro-, Meso- und Makroporen unterschieden [16]. In den Makroporen (> 50 nm) befinden sich in einer Pore einige zehntausend Moleküle, sodass sich das Fluid in den Poren im Wesentlichen wie die Bulk-Substanz verhält. In mikroporösen Materialien (< 2 nm) liegen dagegen Cluster von nur noch einigen Molekülen vor. Häufig wird zusätzlich in Ultramikroporen ($< 0,7$ nm) und Submikroporen ($< 0,4$ nm) unterschieden. Die Porenweite von Mesoporen liegt, gemäß der griechischen Vorsilbe meso, zwischen der von Mikro- und Makroporen, also im Bereich von 2 bis 50 nm. Die Zusammenfassung von Poren bis 100 nm unter dem Begriff der Nanoporen ist dabei gebräuchlich [17]. Aufgrund der Nähe beider Porenwände zum Fluid in Mikroporen kann eine deutliche Beeinflussung des fluiden Mediums durch Wechselwirkung, wie anziehende und abstoßende Kräfte, z.B. durch polare Gruppen, mit dem Adsorbens beobachtet werden [18]. Diese werden neben dem Größeneffekt in Stofftrennprozessen und der Katalyse ausgenutzt. In vielen technischen Anwendungen sind poröse Materialien mit Porennetzwerken erwünscht, die sich aus relativ großen Zugangsporen und Mikroporen definierter Größe zusammensetzen. Bei Materialien, die Poren in verschiedenen Größenbereichen besitzen, wird von hierarchischen Systemen gesprochen. Nachteile von Mikroporen, welche durch die langsame Diffusion des Fluids in den Mikroporen entstehen, sind Umsatz- und Adsorptionskapazitätsverluste und im Falle der Katalyse Selektivitätsänderungen und schnelle Desaktivierungen. Diese können in hierarchischen Systemen durch den

schnelleren Transport in Meso- und Makroporen deutlich verringert oder sogar vollständig beseitigt werden [19].

Die in der Natur vorkommenden Zeolithe können in die Gruppe der mikroporösen Materialien eingeordnet werden. Neben diesen zählen auch metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) [20], carbidabgeleitete Kohlenstoffe (CDCs) [1, 2] und viele andere synthetische Materialien zu der Klasse der mikroporösen Materialien. Typische Vertreter mesoporöser Materialien sind Silikamaterialien mit geordneter Porenstruktur wie SBA-15 oder die MCM-Materialien. Makroporöse Stoffe sind in der Natur häufig anzutreffen. Holz mit einer gerichteten Makroporenstruktur und Diatomeen sind dabei die populärsten Vertreter.

2.2. Holz - ein vielseitiger Rohstoff

Holz ist Stütz- und Gerüstsubstanz aller ausdauernden Pflanzen auf der Erde und damit breit verfügbar. Es baut sich, wie alle Pflanzengewebe, aus einzelnen Zellen auf, deren innere Hohlräume, die sogenannten Lumen, mit einer wässrigen Lösung während der Lebensphase gefüllt sind. Beim Absterben des Holzes werden die Lumen mit Luft gefüllt. Durch Trocknung wird Holz so zu einem stabilen Rohstoff, der nur noch aus den ursprünglichen Pflanzenzellwänden besteht.

2.2.1. Aufbau des Holzes

2.2.1.1. Chemische Holzbestandteile

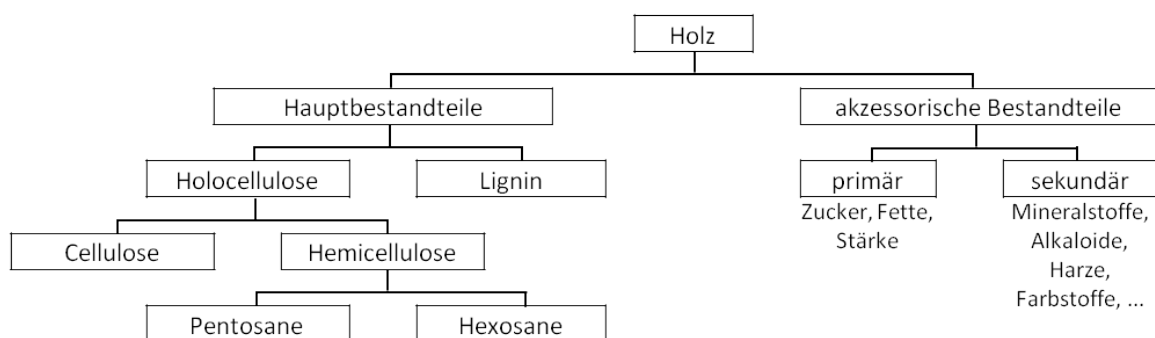


Abbildung 2.1.: Chemische Zusammensetzung des Holzes [21].

Holz als nachwachsender organischer Roh- und Werkstoff besteht im Wesentlichen aus Verbindungen der Grundelemente Kohlenstoff (ca. 50 %), Sauerstoff (ca. 43 %), Wasserstoff

(ca. 6 %), Stickstoff (< 1 %) und Mineralstoffen (< 1 %) [21]. Dabei schwankt die Elementarzusammensetzung baumartenweise und innerhalb eines Baumes nur geringfügig. Daher ist nicht die chemische Zusammensetzung sondern die chemische Bindung der genannten Elemente maßgeblich für die Eigenschaften des Holzes verantwortlich. Es wird bei den chemischen Komponenten zwischen den makromolekularen Zellwandkomponenten Lignin, Hemicellulose und Cellulose, die die Hauptbestandteile des Holzes bilden, und den niedermolekularen Bestandteilen unterschieden (Abbildung 2.1). Die dazu zählenden Extrakt- und Mineralstoffe, welche mit unter 5 % nur einen geringen Teil des Holzes ausmachen, variieren stark je nach Holzart.

Der chemische Aufbau der Hauptbestandteile des Holzes bzw. deren Monomere sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

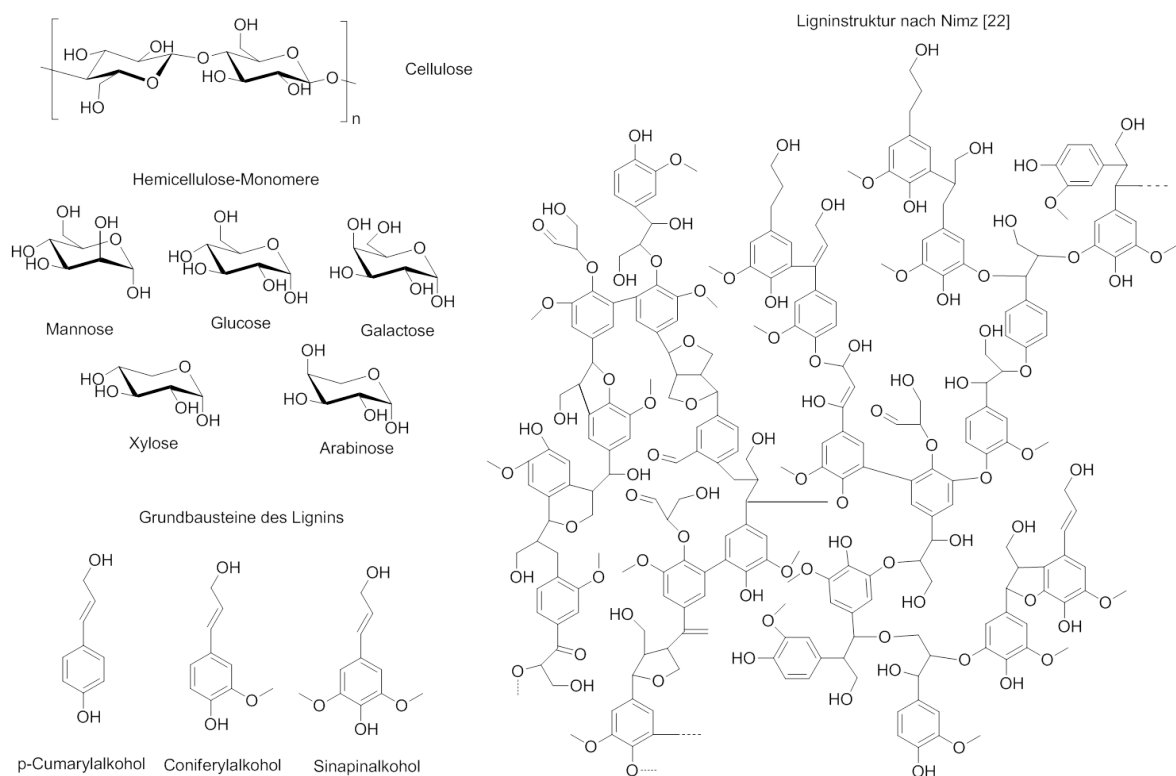


Abbildung 2.2.: Struktur der Holzbestandteile Cellulose und Lignin (nach Nimz [22]), sowie die Grundbausteine des Lignins und der Hemicellulose.

Cellulose ist mit 40 - 55 % Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und damit die in der Natur am häufigsten vorkommende organische Verbindung. Dieses Polysaccharid ist aus bis zu 10 000 β -D-Glucoseeinheiten über β -1,4-glykosidische Bindungen kettenförmig aufgebaut

(Abbildung 2.2). Die Stabilität der Ketten wird durch zusätzliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen verstärkt. Die Celluloseketten lagern sich zu Fibrillen zusammen, welche die Zellwand durchziehen und ihr Formstabilität/Zugfestigkeit verleihen, wodurch Cellulose auch als Gerüstsubstanz des Holzes bezeichnet wird.

Hemicellulose ist der Oberbegriff für alle übrigen in der Pflanzenzellwand vorkommenden Polysaccharide. Aufgrund ihres geringeren Polymerisationsgrades von nur 70 - 150, ihrer Verzweigungen und ihrem hohen Gehalt an funktionellen Gruppen sind sie deutlich hydrolyseanfälliger als Cellulose. Sie werden im Wesentlichen aus den Zuckerbausteinen D-Xylose, D-Mannose, D-Arabinose, D-Galactose und D-Glucose aufgebaut. Dabei wird in Pentosane, welche vorwiegend in Laubhölzern vorkommen, und Hexosane, welche vorwiegend in Nadelhölzern vorkommen, unterschieden [23, 24]. Der Gehalt und die Zusammensetzung an Hemicellulosen kann je nach Holzart stark variieren (15 - 35 %) [25]. Aufgrund der hohen Variabilität können Hemicellulosen zusätzlich zu ihrer Stützfunktion auch als Reserve-, Quell- und Klebstoffe dienen.

Lignin ist das nach Cellulose häufigste Polymer in Pflanzen. Es stellt keine einheitliche Substanz dar, sondern als Lignin werden alle aus substituierten Phenylpropaneinheiten aufgebauten aromatischen Makromoleküle der Pflanze bezeichnet. Das Lignin verschiedener Holzarten unterscheidet sich im Anteil der Monomere Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, welche sich zu einem amorphen, dreidimensionalen Netzwerk verbinden. In Nadelhölzern überwiegen Guaiacyleinheiten (aufgebaut aus Coniferylalkohol), während Laubhölzer vorrangig aus Guaiacyl-Syringyl-Ligninen (bestehend aus Coniferyl- und Sinapinalkoholen) aufgebaut sind [21, 23, 24]. Zudem weisen Nadelhölzer meist einen höheren Ligningehalt als Laubhölzer auf [23]. Lignin wird in die Zellwand eingelagert, wo es aufgrund seiner Unelastizität für die Verholzung der Zelle und damit für die Festigkeit des Holzes sorgt. Aufgrund seines hydrophoben Charakters schützt es das Holz zudem vor dem Eindringen von Wasser.

In Tabelle 2.1 ist die chemische Zusammensetzung einiger Laub- und Nadelhölzer aufgeführt. Innerhalb einer Art kann dabei die Zusammensetzung durch äußere Faktoren, wie Klimazone, Bodenbeschaffenheit, Nährstoffgehalt des Bodens, Einwirkung von Umweltgiften (z.B. Pestizide, saurer Regen) und Sonneneinstrahlung, variieren [21].

Tabelle 2.1.: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Laub- und Nadelhölzer [25].

		Balsa	Birke	Buche	Eiche	Walnuss	Fichte	Kiefer
Lignin	[%]	22 - 26,5	19 - 20	11 - 22,5	25 - 34	29	19 - 29	25 - 29
Cellulose	[%]	50 - 54	45 - 49	33 - 46	39,5 - 43	41	41 - 58	40 - 57
Pentosane	[%]	18,5 - 19	23,5 - 27	17 - 25,5	19 - 25,5	12,5	8 - 13	8 - 11

2.2.1.2. Zellwandaufbau

Die Holzzellwand ist aus unterschiedlichen Schichten aufgebaut, welche unterschiedliche Gehalte an Cellulose, Lignin und Hemicellulose enthalten. Dabei wird zwischen der ligninhaltigen Mittellamelle, der Primärwand, der mehrschichtigen Sekundärwand und der abschließenden Tertiärwand unterschieden (Abbildung 2.3) [21].

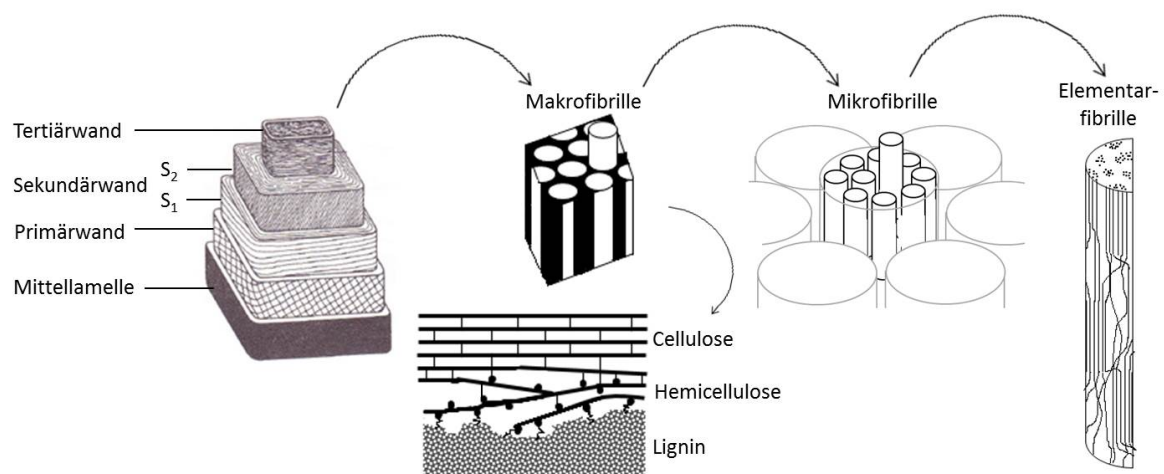


Abbildung 2.3.: Modell der verholzten Zellwand, aufgebaut aus unterschiedlich dicken Schichten mit verschiedener Orientierung und Mengenanteil der Cellulosefibrillen (teilweise entnommen aus [21, 25]).

Die Mittellamelle bildet die Grenzschicht zwischen benachbarten Zellen. Diese setzt sich aus Pektin und Hemicellulosen, der sogenannten Matrix, zusammen. Durch die Verholzung der Zelle wird das Pektin durch Lignin verdrängt, wodurch die verholzte Zellwand einen Ligninanteil von bis zu 90 % aufweist.

In der Primärwand befindet sich außer der Matrix eine Gerüstsubstanz aus Cellulosemikrofibrillen. Diese Cellulosemikrofibrillen liegen wahllos verstreut in der Matrix, wodurch sich ein geringer Celluloseanteil von ca. 10 % ergibt. Die Streutextur der Primärwand führt zu einer hohen Formstabilität der Zelle, vor allem gegen Verformung durch Wasserdruck. Cellulosemikrofibrillen sind winzige Fasern bestehend aus bis zu 20 kleineren Elementarfibrillen, die sich wiederum aus bis zu 50 Celluloseketten zusammensetzen. Diese werden durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der freien Hydroxylgruppen an den Celluloseketten zu benachbarten Celluloseketten gebildet. Es wechseln sich hochgeordnete, kristalline Bereiche mit weniger geordneten, amorphen Bereichen ab. 50 bis 100 Mikrofibrillen lagern sich zu Makrofibrillen zusammen. Intermizellarräume (1 nm) zwischen Elementarfibrillen sind

dabei für kleine Moleküle wie Wasser, Interfibrillarräume zwischen Mikrofibrillen (10 nm) für größere Verbindungen wie Lignin, Kernstoffe oder Mineralstoffe zugänglich [21, 24].

Die sich der Primärwand anschließende Sekundärwand besitzt einen lamellaren Schichtenbau mit paralleler Fibrillenorientierung, wobei diese etwa 90 % der Zellwandschicht ausmachen. Die ca. 0,2 μm dünne S_1 -Schicht weist dabei eine Paralleltexur quer zur Längsachse auf, während die Fibrillen in der S_2 -Schicht, nahezu parallel zur Längsachse orientiert sind [21, 24]. Diese orientierten Cellulosefasern sorgen für die hohe Druckfestigkeit der Zellwand, vor allem in Längs-/Wachstumsrichtung des Holzes im stehenden Baum.

Die etwa 0,1 bis 0,5 μm dicke Tertiärwand schließt die Zellwand zum Lumen hin ab. Aufgrund der hohen Ligninkonzentration ist diese Schicht widerstandsfähiger gegen enzymatische und chemische Einwirkungen [21, 24].

Das Lignin ist in allen Zellwandschichten über Hemicellulose mit der Cellulose verbunden (Abbildung 2.3). Die Seitenketten der Hemicellulose binden dabei über Benzyl-Ester-, Benzyl-Ether- oder Phenyl-glykosidische Bindungen an freie Hydroxylgruppen des Lignins [26]. Die Bindung zur Cellulose erfolgt, wie bei den Celluloseketten untereinander, über Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxylgruppen der Zuckermomere. Hemicellulose sorgt damit für die Quervernetzung von Cellulose und Lignin, während Cellulose für die Zug- und Lignin für die Bruch- und Druckfestigkeit des Holzes verantwortlich ist.

2.2.1.3. Mikroskopische Holzstruktur

Nadel- und Laubhölzer unterscheiden sich nicht nur in ihrem makroskopischen Erscheinungsbild, wie Blättern, Rinde und Wuchsform, sondern auch in ihrem mikroskopischen Aufbau stark voneinander. Der mikroskopische Aufbau eines Nadel- und Laubholzes ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Die evolutionär deutlich älteren Nadelhölzer besitzen den einfachsten und zugleich regelmäßigsten Aufbau, während bei den weiterentwickelten Laubhölzern eine Spezialisierung der einzelnen Zellen zu beobachten ist. Bei allen Hölzern kann zwischen prosenchymatischen Zellen, welche einen spindelförmigen, schlanken Charakter haben (z.B. Tracheiden) und parenchymatischen Zellen mit einer backsteinförmigen oder isodiametrischen Zellform (z.B. Längsparenchymzellen) unterschieden werden. Prosenchymatische Zellen erfüllen Leitungs- und mechanische Funktionen, während parenchymatische Zellen für die Speicherung von Stoffen zuständig sind [21].

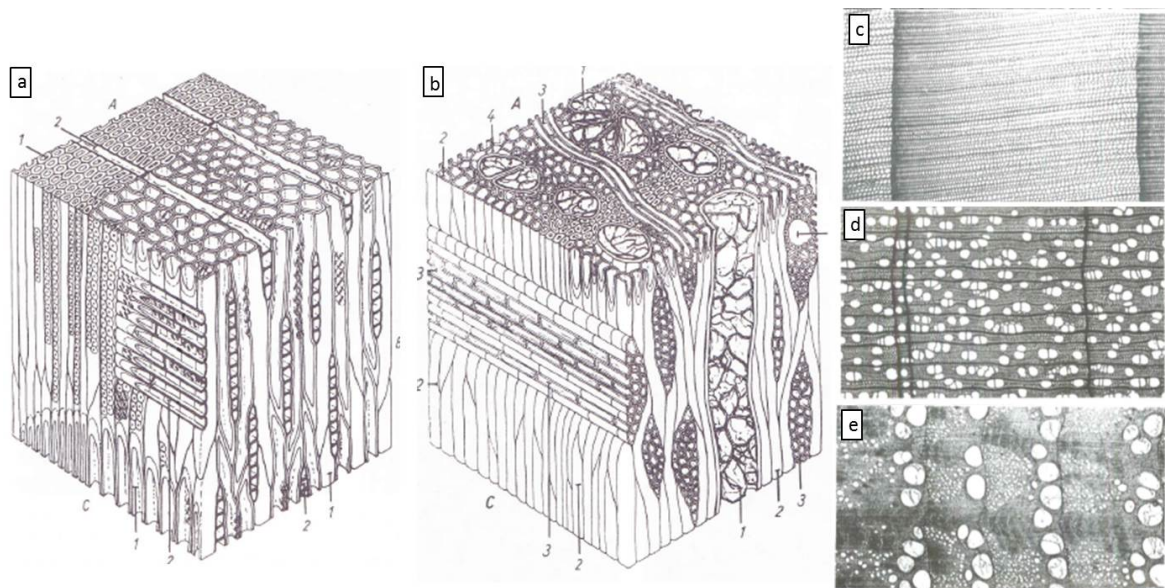


Abbildung 2.4.: Schema eines Nadelholzes (a) mit Tracheiden (1) und Holzstrahlen (2). Schema eines Laubholzes (b) mit Gefäßen mit Thyllen (1), Librifasern (2), Holzstrahlen (3) und Längsparenchym (4). A Querschnitt, B Tangentialschnitt, C Radialschnitt (entnommen aus [21]). REM-Aufnahmen eines Nadelholzes (c), sowie eines zerstreut- (d) und ringporigen (e) Laubholzes (entnommen aus [21]).

Nadelholz (Abbildung 2.4 a) besteht aus Tracheiden, Holzstrahltracheiden, Holzstrahlen, Längsparenchymzellen und Harzkanälen, wobei letztere zwei Elemente auch fehlen können. Tracheiden bilden fast 90 % des gesamten Nadelholzkörpers. Diese spindelförmigen Zellen besitzen überwiegend glatte Innenwände, es kann aber auch zu spiral-, stäbchen-, spindel- oder bogenförmigen Verdickungen kommen. Es wird dabei in Längs- und Quertracheiden unterschieden. Längstracheiden sind axial gerichtete, radial angeordnete Zellen, die über Hoftüpfel miteinander verbunden sind. Dabei wird zwischen weitlumigen, dünnwandigen Frühholztracheiden, die in der ersten Wachstumsphase des Holzes gebildet werden, und englumigen, dickwandigen Spätholztracheiden, die in den späten Herbstmonaten gebildet werden, unterschieden. Durch die Präsenz von Frühholz- und Spätholztracheiden kommt es zur Ausbildung der charakteristischen Jahresringe des Holzes. Frühholztracheiden sind vornehmlich für die Wasser- und Nährstoffleitung im Holz in axialer Richtung, Spätholztracheiden für die Festigkeit des Holzkörpers zuständig. Der Transport von Nährstoffen und Wasser in radialer Richtung wird über Querholztracheiden, sog. Holzstrahltracheiden, sichergestellt. Neben den Holzstrahltracheiden können Holzstrahlparenchymzellen im Holzstrahl vorliegen, welche ein ziegelförmiges Erscheinungsbild aufweisen und als Speichergewebe dienen [21, 24, 26].

Bei den entwicklungsgeschichtlich jüngeren Laubhölzern (Abbildung 2.4 b) kommt es zur weiteren Spezialisierung der Zellen, woraus neue Zelltypen und ein komplexerer Holzaufbau resultieren. Die mechanische Stabilität des Holzes wird vornehmlich durch Libriformfasern, welche eine Spezialisierung der Nadelholztracheiden darstellen, gewährleistet. Diese Libriformfasern, welche den Hauptteil des Laubholzes ausmachen, sind langgestreckte, spitz zulaufende Zellen, die sich entlang der Wuchsrichtung ausbilden. Für die Wasserleitung und Durchlüftung dienen weitleumige, an den Enden perforierte Zellen. Diese werden als Gefäße oder Tracheen bezeichnet und sind röhrenförmige Vereinigungen axial gerichteter Gefäßglieder, welche über Tüpfel mit benachbarten Zellen verbunden sind. Laubhölzer können unter anderem nach der Größe, der Häufigkeit oder der Form der Gefäße unterteilt werden, wobei die geläufigste Einteilung nach Gefäßanordnung erfolgt. Man unterscheidet zwischen ring-, halbring- und zerstreutporigen Laubhölzern. Bei ringporigen Hölzern sind größere Gefäße im Frühholz radial und im Spätholz nur kleinere Gefäße vereinzelt angeordnet. Der Jahresring ist durch die Gefäßanordnung deutlich erkennbar (Abbildung 2.4 e). Typische Ringporer sind Eiche, Esche und Robinie. Zerstreutporige Laubhölzer (Abbildung 2.4 d), wie Birke, Buche und Ahorn, besitzen über den gesamten Jahresring gleichmäßig verteilte nahezu gleichgroße Gefäße. Halbringporige Hölzer stellen einen Übergang von ring- zu zerstreutporigen Hölzern dar. Im Laubholz sind wie im Nadelholz parenchymatische Zellen zur Stoffspeicherung vorhanden [21, 24, 26].

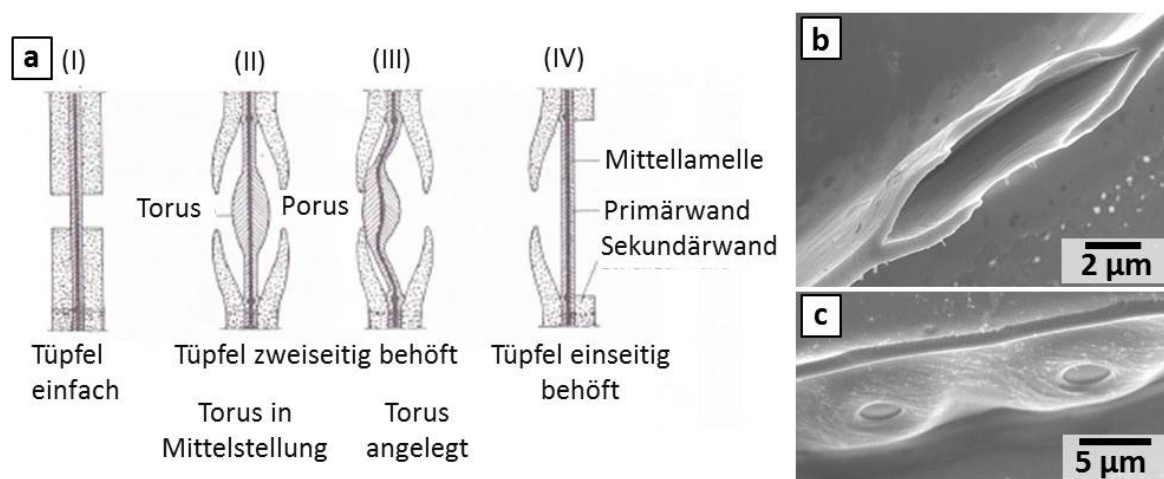


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung (a) der Tüpfeltypen im Querschnitt (entnommen aus [21]). REM-Aufnahmen (b, c) von geschlossenen Fichtentüpfeln.

Die Verknüpfung und damit der Stofftransport benachbarter Zellen wird in Laub- und Nadelhölzern über Tüpfel gewährleistet. Dies sind Öffnungen der Zellwand, bei denen die Sekundär- und Tertiärwand nicht ausgebildet ist. Einfache Tüpfel (Abbildung 2.5 a I) beste-

hen aus Tüpfelhohlraum und Tüpfelmembran, welche sich aus Primärwand und Mittellamelle zusammensetzt. Durch die fehlende Sekundär- und Tertiärwand ist die Tüpfelmembran gut durchlässig für Wasser und Nährstoffe. Bei Hoftüpfeln existiert eine wulstige Ausstülpung der Sekundär- und Tertiärwand zum Tüpfelhohlraum hin, welche diesen zur Tüpfelmündung, dem sog. Porus, verkleinert. Bei Nadelhölzern ist die Mitte der Tüpfelmembran zum Torus hin verdickt und nahezu undurchlässig. Bei Überdruck, Hitzeeinwirkungen oder Vakuum kann es zum Tüpfelverschluss (Abbildung 2.5 a III) kommen, bei welchem sich die Tüpfelmembran ausdehnt und an die Zellwandausstülpungen anlegt. Durch diesen Vorgang wird der Stoffaustausch benachbarter Zellen verhindert [21].

Besonders bei Nadelhölzern, welche eine große Anzahl an Hoftüpfeln (zweiseitig behöftete Tüpfel) besitzen, stellt der Tüpfelverschluss bei Transportphänomenen, z. B. bei der Imprägnierung mit Holzschutzmittel [27], ein relevantes Problem dar.

Durch die verschiedenen Zelltypen, deren Variation in Größe, Häufigkeit und Anordnung, stellt jede Holzart einen unverwechselbaren Rohstoff dar. In dieser Arbeit soll die Vielzahl an Holzstrukturen exemplarisch untersucht werden. Dazu wurden die Holzarten Balsa, Birke, Buche, Eiche und Walnuss, als Vertreter der Laubhölzer und Fichte und Kiefer als Vertreter der Nadelhölzer ausgewählt (Tabelle A.3). Bei Eiche handelt es sich um ein ringporiges, bei Walnuss um ein halbringporiges, und bei Balsa, Birke und Buche um zerstreutporige Hölzer. Balsa-, Birken- und Buchenholz unterscheiden sich untereinander in der Häufigkeit und Größe der Gefäße, sowie in der Größe der Libriformfasern und Zellwandstärke. Die Nadelhölzer Fichte und Kiefer haben einen sehr ähnlichen Aufbau, unterscheiden sich allerdings in der Größe der Tracheiden [21].

Eine genaue Klassifizierung der in dieser Arbeit verwendeten Hölzer bezüglich Zellgrößen, -anordnung und -häufigkeit ist in Kapitel 4.1.2.3 (Tabelle 4.3) zu finden.

2.2.2. Materialien aus Holz

„In spite of the rapid introduction of wood substitutes, new uses are being constantly found for wood.“ [28] Obwohl dieser Ausspruch von Nelson C. Brown schon fast ein Jahrhundert alt ist, hat er bis heute nicht an Bedeutung verloren. Organisches Material, wie Holz, wird auf unzähligen Wegen als Kohlenstofftemplat für die Synthese von neuen, fortschrittlichen Materialien genutzt. Dieser preiswerte, nachhaltige Rohstoff kann sowohl als reine Kohlenstoffquelle wie auch, aufgrund der einzigartigen Struktur, als Strukturtemplat für die Herstellung neuer Kompositmaterialien oder poröser Kohlenstoffe genutzt werden. In den folgenden Abschnitten soll ein kleiner Einblick in die Vielfältigkeit holzbasierter Kohlenstoff- und keramischer Materialien gegeben werden.

2.2.2.1. Keramische Materialien aus Holztemplaten

Holz weist durch seine ausgeprägte Anisotropie interessante mechanische Eigenschaften auf. So sind mechanische Stabilität, Härte und Elastizität in axialer Richtung signifikant höher als in radialer oder tangentialer Richtung. Dies animierte viele Arbeitsgruppen [29–64] Holzstrukturen auf Keramiken zu übertragen, mit dem Ziel die Morphologie und die Mikrostruktur des Holzes, welche ein geringes Gewicht bei guten mechanischen Eigenschaften und hohen spezifischen Oberflächen ermöglicht, beizubehalten. Carbide und carbidische Komposite sind aufgrund der kohlenstoffreichen Natur des Holztemplates die häufigsten keramischen Materialien, es sind aber auch Oxide, Nitride und andere Materialien bekannt [65]. Tabelle 2.2 liefert einen kleinen Einblick in die Vielfalt keramischer holzbasierter Materialien.

Tabelle 2.2.: Zusammenstellung häufiger keramischer Produkte auf Bio-/Holzbasis.

Produkte	Materialien mit Referenzen
Poröse Carbide	SiC [29–40], TiC [41, 42], ZrC [40]
Poröse Metalloxide	TiO ₂ [43], Al ₂ O ₃ [44], Cr ₂ O ₃ [45], NiO [46], ZrO ₂ [34], YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) [47], LaFeO ₃ [48]
Nitride	TiN [49]
Komposite	SiC/C [50, 51], TiC/C [52], Al/C, ZrO ₂ /SiC [53], SiSiC/Zeolith [54], Al/(SiC+C) [55, 56], SiOC/C [57], Si-Mo-C [58], SiSiC [59], SiC/Si [60]

Im Wesentlichen werden Keramiken aus Holz über drei Schritte synthetisiert: (1) Bildung eines *bio*Kohlenstofftemplates durch Pyrolyse des Holzes, (2) Infiltrierung eines keramischen Präkursors in die *bio*Kohlenstoff-Matrix und (3) Calcinierung zur Entfernung organischer Stoffe und zur Bildung der Keramik. SiC-Keramiken sind die bekanntesten Holzkeramiken und können über die Infiltrierung von flüssigem Silizium, Siliziumdampf oder siliziumreichen Solen synthetisiert werden. Bei der Infiltrierung von flüssigem Silizium wird Si-Schmelze bei Temperaturen von 1400 - 1600 °C in die *bio*C-Matrix eingebracht, wo sie mit dem Kohlenstoff zu Siliziumcarbid reagiert [29, 30, 33–37]. Es entstehen, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, exakte Repliken der Holzstruktur. Zur Entfernung des überschüssigen Siliziums sind viele Waschschrte mit verschiedensten Chemikalien bekannt. Wird das überschüssige Si nicht vollständig entfernt, so bleibt ein Teil der Holzporen gefüllt und die Porosität sinkt, wodurch Si/SiC-Komposite mit relativ hohen Dichten entstehen. Bei der Infiltrierung von Si-Solen sind Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Präkursor wie bei Ota et al. [61] und organische Methyl-Silikonharze wie bei Sun et al. [51] gebräuchlich. Im Falle des TEOS bildet sich durch dessen Hydrolyse ein SiO₂-Gel, welches anschließend über Carbothermische Reduktion bei

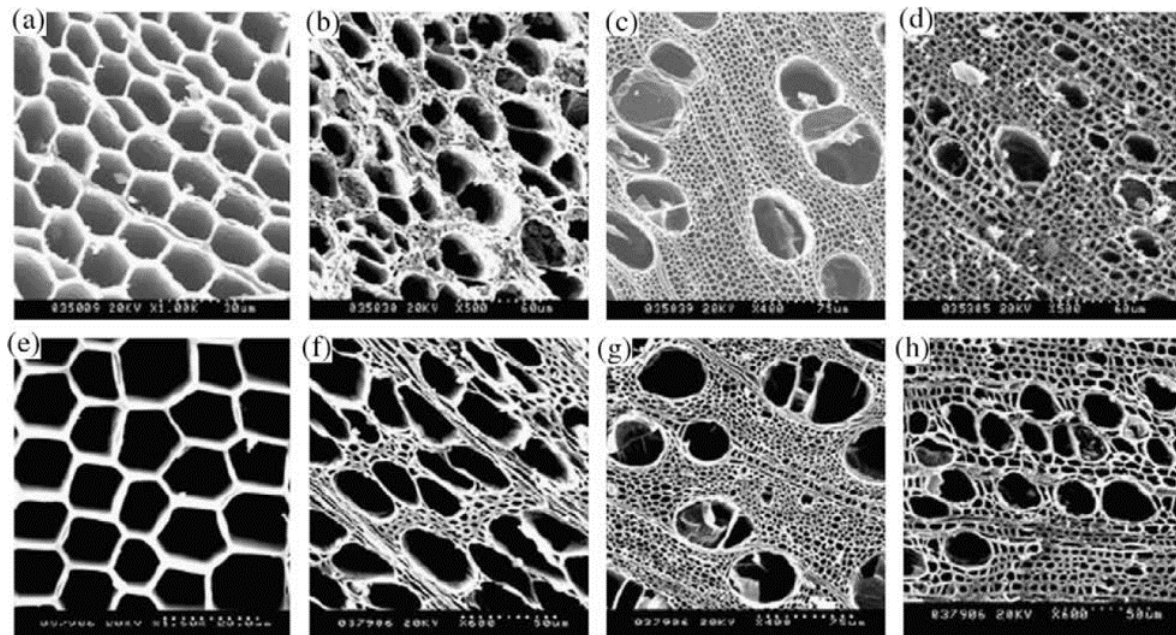


Abbildung 2.6.: REM-Aufnahmen der Mikrostruktur der SiC-Holzkeramiken von Lärche (a), Buche (b), Schwarznuss (c) und Lauan (d) und deren unbehandelten Holztemplaten (e - h) (entnommen aus [65]).

Temperaturen von 1000 - 1400 °C mit der Kohlenstoffmatrix zu SiC reagiert. Qian et al. [40] zeigten, dass je nach Solzusammensetzung und pH-Wert das Sol in die Holzwände eindringen oder sich nur in die Zelllumen einlagern kann, wodurch Abbilde oder inverse Holzstrukturen entstehen. Zusätze von Legierungselementen in Si-Schmelzen werden zur Modifikation der spezifischen Eigenschaften der holzbasierten SiCs genutzt. Zollfrank et al. [62] konnten durch Al-Si-Alloys SiSiC/Al-Si-Komposite mit höherer thermischer Stabilität synthetisieren. Si-Mo-C-Komposite von Chakrabarti et al. [58] besitzen die Morphologie und Mikrostruktur des Holztemplates, aber deutlich verbesserte mechanische und Hochtemperatur-Stabilität im Gegensatz zu nativem Holz oder Si/SiC-Keramiken. Zur Dampfphasen-Infiltrierung werden gasförmige Verbindungen wie beispielsweise Si [66], SiO [67] und Methyltrichlorsilan (CH_3SiCl_3) [68] genutzt. Qian et al. [63] konnten durch die Reaktion von SiO mit der Kohlenstoffmatrix eines Lindenholztemplates SiC-Hohlfasern synthetisieren. Neben SiC-Keramiken sind allerdings auch TiC-Materialien bekannt. So infiltrierten Sun et al. [42, 64] ein Tetrabutyltitanat-Sol in die Holzmatrix, welches sich zuerst thermisch in TiO_2 zersetzt und anschließend über Carbothermische Reduktion mit dem Kohlenstoff der Zellwände zu Titancarbid reagiert.

Oxidische Materialien werden ebenfalls durch Infiltrierung metallhaltiger Sole dargestellt. TiO_2 -Materialien mit identischer Holzmikrostruktur konnten Ota et al. [43] durch Tetraiso-propoxid-Infiltrierung gewinnen. Über Infiltrierung eines gering viskosen Aluminiumsols oder Chromnitratlösungen können Al_2O_3 - [44] oder Cr_2O_3 -Keramiken [45] erhalten werden. Fan et al. [45] zeigten, dass diese Cr_2O_3 -Materialien ein hohes Potential für die Anwendung in Gassensoren besitzen. Auch Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid [47], welches in Lambdasonden Anwendung findet, kann über Infiltration von Holztemplaten synthetisiert werden. Luo et al. [49] zeigten, dass über Infiltration von Ti-reichen Solen, Carbothermische Reduktion und anschließende Nitrierung TiN-Keramiken zugänglich sind und diese Methode auch zur Synthese anderer Nitride genutzt werden kann. Der Nitrierungsgrad kann über die Sintertemperatur und den Stickstofffluss kontrolliert werden.

Bei den Kompositmaterialien sind Si/SiC-Keramiken, welche durch Infiltrierung von flüssigem Si in die Holzstruktur ohne die Entfernung von überschüssigem Si synthetisiert werden, die populärsten Vertreter. In SiC/C, TiC/C [41], und TiN/C [49] gilt der überschüssige *bioC* als zweite Phase. Komposite können aber auch durch eine zweite Infiltrierung in die bereits gebildete holzbasierte Keramik entstehen. So sind ZrO_2/SiC - [34] und $\text{Al}/(\text{SiC}+\text{C})$ -Materialien [55,56] bekannt. Über Infiltrierung des präkeramischen Polymers Polymethylhydrosiloxan und anschließende thermische Konversion in amorphes SiOC konnten Zollfrank et al. [57] SiOC/C-Komposite, welche für die Herstellung komplexer Bauteile [69] geeignet sind, synthetisieren. Auch Zeolith/Holz-Keramiken sind in der Literatur bekannt. Holzbasierte Keramiken mit hohen Si-Anteilen können als Substrate für ein Zeolithwachstum dienen. So synthetisierten beispielsweise Zampieri et al. [54] ein zelluläres SiSiC/Zeolith-Komposit durch Zeolithwachstum auf der SiSiC-Oberfläche, welche durch Flüssiginfiltrierung von Silizium in Rattan entstanden war.

2.2.2.2. Poröse Kohlenstoffe über Aktivierungsverfahren

Die thermische Zersetzung von biologischem Material ist ein bereits seit über 100 Jahren bekanntes Verfahren zur Synthese von porösen Kohlenstoffmaterialien [70,71]. Durch die Freisetzung niedermolekularer Zersetzungsprodukte, wie CO_2 und CO werden Aktivkohlen mit moderaten spezifischen Oberflächen und breiten Porengrößenverteilungen gewonnen. Zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche, Weitung bestehender Poren oder Einführung funktionseller Gruppen werden zusätzliche Aktivierungsverfahren durchgeführt [70,72]. Auf diesem Wege werden jährlich mehrere Hundertmillionen Tonnen an Aktivkohle aus Kokosnussschalen, Hölzern, Torf und anderen Materialien, vorrangigen Abfallprodukten der Lebensmittelindustrie, gewonnen. Allein Deutschland importierte 2013 Aktivkohle im Wert von 185 Millionen US-\$ [73]. Nach US-Forschungen von 2015 wird der weltweite Bedarf an Aktivkohle allein

zur industriellen Luftreinigung (z.B. Entfernung von Quecksilber) in den nächsten Jahren auf über 235 Millionen Tonnen ansteigen [74]. Hauptaugenmerk der Forschung liegt daher auf der Entwicklung hochspezialisierter und kostengünstiger Aktivkohlen und der Optimierung der Produktion.

Über die derzeitigen Aktivierungsverfahren werden großindustriell Aktivkohlen mit Oberflächen von 200 - 1200 m²/g [9] hergestellt, wobei mit dem Aktivierungsprozess ein merklicher Verlust an Kohlenstoffmaterial verbunden ist. Es kann zwischen zwei Prozessen zur Präparation von aktivierten Kohlen unterschieden werden: der chemischen und der physikalischen Aktivierung. Bei der chemischen Aktivierung handelt es sich um einen Zwei-Stufen-Prozess, bei welchem das Material zuerst mit den Reagenzien, wie z.B. Säuren oder Basen, versetzt und anschließend über Pyrolyse in den Kohlenstoff überführt wird. Zudem sind bei der chemischen Aktivierung oftmals Waschschrte von Nöten, um das überschüssige Aktivierungsmittel und die Reaktionsprodukte zu entfernen [14]. Bei der physikalischen Aktivierung findet die Carbonisierung der Ausgangssubstanz und die Aktivierung der Kohle mittels CO₂ oder Wasserdampf in einem Schritt statt. Hier sind keine zusätzlichen Waschschrte erforderlich. Für chemische Aktivierungsmethoden sind oftmals geringere Temperaturen als bei physikalischen Aktivierungen notwendig [14, 75]. Zudem ist im Vergleich zur physikalischen Aktivierung, über die spezifische Wechselwirkung der chemischen Aktivierungsreagenzien mit den Ausgangssubstanzen des Kohlematerials eine gezieltere Einstellung der Porengröße möglich [75]. Die unspezifische Aktivierung mittels Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf führt häufig zu einem höheren Kohlenstoffverlust (*burn off*) und breiteren Porengrößenverteilungen als chemische Aktivierungsmethoden.

Physikalische Aktivierung

Vorteile der physikalischen Aktivierung gegenüber den chemischen Aktivierungsmethoden liegen im geringeren präparativen Aufwand. Hierbei findet die Aktivierung simultan zur Pyrolyse statt und Wasch- oder andere Aufarbeitungsschrte sind nicht notwendig. Zur physikalischen Aktivierung von Holz wird Wasserdampf genutzt. Durch die Oxidation der Holzstruktur mit heißem Wasserdampf wird Kohlenstoffdioxid oder Kohlenstoffmonoxid freigesetzt (Gleichung 2.1 und 2.2). Diese stehen im Boudouard-Gleichgewicht mit Kohlenstoff (Gleichung 2.3).



Die Boudouard-Reaktion wird auch bei der Aktivkohlegewinnung von pyrolysiertem Holz durch CO_2 -Behandlung genutzt. Aufgrund des endothermen Charakters der Reaktion steigt der Aktivierungsgrad mit zunehmender Temperatur, wobei erst bei Temperaturen über 700°C die Reaktion exergonisch verläuft. Abbildung 2.7 a zeigt den hohen Masseverlust, der zum Erzielen hoher Oberflächen notwendig ist. Es können aus pulvrigen Holzproben Aktivkohlen mit bis zu $1200\text{ m}^2/\text{g}$ [76, 77] synthetisiert werden, wobei nur bei geringen Aktivierungsgraden und damit geringeren Oberflächen hohe Mikroporenanteile von ca. 50 % realisierbar sind. Durch fortschreitende Aktivierung werden die Poren zunehmend geweitet und breite Porenverteilungen mit Meso- und Makroporen resultieren. Lozano-Castello et al. [78] konnten mit Kleinwinkelröntgenuntersuchungen an Kohlefasern Unterschiede im Aktivierungsverhalten von Wasserdampf und CO_2 aufklären. Beide Aktivierungsmittel greifen Kohlenstoff unspezifisch an der Oberfläche an. CO_2 kann allerdings tief in das Kohlematerial eindringen, was zu einer homogenen Porenbildung in einem breiten Bereich der Kohlestruktur führt (Abbildung 2.7 b). Wasserdampf greift dagegen nur an der äußeren Oberfläche an, wodurch in den äußeren Schichten (max. $6\text{ }\mu\text{m}$) hohe Porositäten und sehr große Poren resultieren. Mit zunehmendem Aktivierungsgrad wird dadurch auch eine schnellere Vergasung der äußeren Schichten und damit Abtragung des Materials als bei CO_2 -Aktivierungen beobachtet.

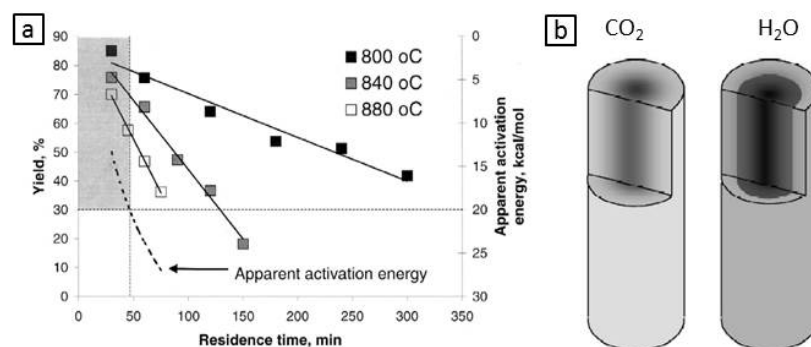


Abbildung 2.7.: Ausbeute an Aktivkohle (a) bei der CO_2 -Aktivierung von Eichenholz bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und -zeiten (entnommen aus [77]). Studien zur Eindringtiefe (b) von Wasserdampf und CO_2 bei der Aktivierung von Kohlenstofffasern (entnommen aus [78]).

Aufgrund dieses Aktivierungsverhaltens werden, um die gesamte Holzmasse möglichst optimal zu nutzen, ausschließlich Pulverproben oder Holzspäne mit maximalen Ausmaßen von bis zu 1 mm zur Synthese hochporöser Aktivkohlen über Wasserdampfbehandlung in der Literatur genutzt. Je nach Synthesebedingungen und Ausgangsstoff können Oberflächen zwischen 200 und $2800\text{ m}^2/\text{g}$ erzielt werden. Aufgrund der konzentrierten Aktivierung geringer Kohleschichten, werden bereits gebildete Poren bei fortschreitender Aktivierung

schnell geweitet und zerstört, wodurch die Einstellung der optimalen Synthesebedingungen bei Wasserdampf deutlich schwieriger ist als bei der CO₂-Aktivierung [78]. Die geringere Eindringtiefe des Wasserdampfes und damit stärkere Vergasung äußerer Kohleschichten äußert sich zudem in breiteren Porengrößenverteilungen mit hohen Mesoporenanteilen von über 70 %. Ähnlich zu den CO₂-aktivierten Proben sind auch hier hohe Masseverluste von 80 bis 99,95 % (des nativen Holzes) üblich [77, 79].

Chemische Aktivierung

Anders als bei physikalischen Aktivierungsprozessen beruht die Aktivierung unter Nutzung chemischer Reagenzien auf deren Wechselwirkung mit den einzelnen Holzkomponenten. In der Literatur ist eine Vielzahl von chemischen Aktivierungsreagenzien bekannt [14, 26, 75, 80–82]. Die populärsten Vertreter sind dabei Phosphorsäure und Kaliumhydroxid. Beide Reagenzien eignen sich neben der Aktivierung von synthetischen Kohlenstoffen auch für die Aktivierung von Holz.

Säuren

Im sauren Medium treten Veränderungen der Holzstruktur vorrangig durch saure Hydrolyse, Dehydratisierungs- und Oxidationsreaktionen der Polysaccharide und seltener auch durch Spaltungs- und Kondensationsreaktionen des Lignins auf [26] (Abbildung 2.8).

Die saure Hydrolyse stellt die typische Zersetzung von Glykosiden dar, deren durch Modell- und Tracerstudien postulierter Mechanismus in Abbildung 2.8 a dargestellt. Die Reaktion des Holzes mit sauren Reagenzien ist stark von der Art des Mediums, deren Konzentration, Säurestärke, pH-Wert, sowie Temperatur und Druck abhängig. Neben diesen spielt die Zusammensetzung und Zugänglichkeit der Probe eine zentrale Rolle. Hemicellulose kann durch ihren amorphen Charakter und viele Seitengruppen deutlich schneller als Cellulose zersetzt werden. Bei der Spaltung der Hemicellulose wurden unterschiedliche Hydrolyseraten in Abhängigkeit der Stärke der glykosidischen Bindung bestimmt. Die Konformation der Bindung, und damit die Zugänglichkeit zum Sauerstoff, sowie der induktive Effekt von Seitengruppen beeinflussen die Zersetzungsrate stark. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt dabei von Xylose zu Galactose, Mannose und Glucose ab (Xyl : Galac : Man : Glc = 4-6 : 4-5 : 3 : 1) [83, 84]. Haupteinflussfaktor bei der sauren Hydrolyse der Cellulose ist die Kristallinität und der Quellgrad. Gequollene und amorphe Bereiche werden aufgrund ihrer besseren Zugänglichkeit deutlich schneller zersetzt als kristalline Bereiche. Neben der Spaltung der glykosidischen Bindung führen Dehydratisierungs- und Oxidationsreaktionen an Polysacchariden zur Bildung von Ketosen, Aldehyden und Säuren, sowie zur Ringspaltung [26].

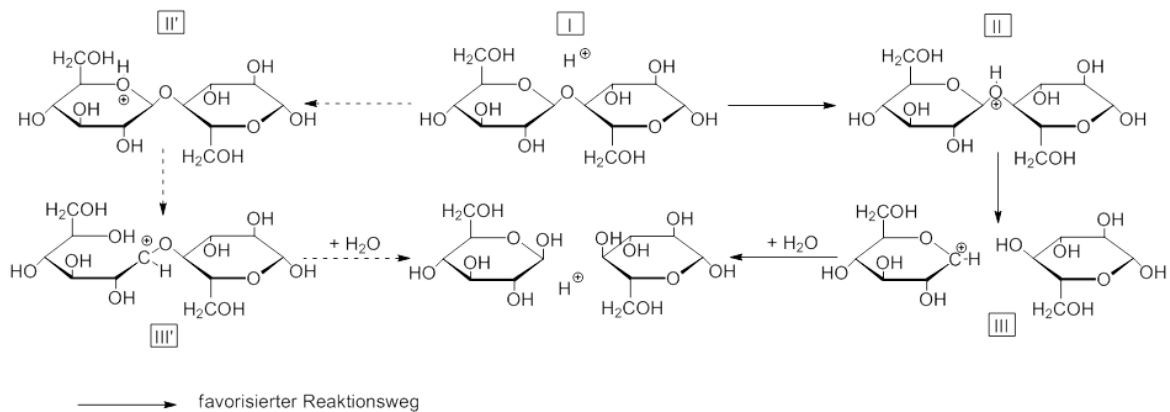
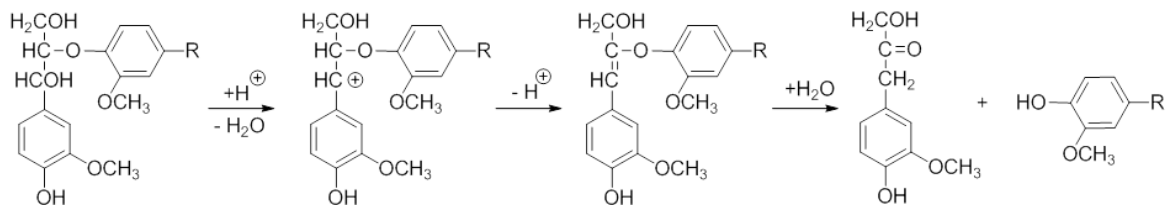
a saure Hydrolyse von Polysacchariden**b** saure Ligninzersetzung

Abbildung 2.8.: Reaktionen von Holz im sauren Medium: saure Hydrolyse von Polysacchariden (a) und saure Ligninzersetzung (b) [26].

In stark sauren Medien sind auch Spaltungs- und Kondensationsreaktionen des Lignins nach S_N1 -Mechanismus möglich [24, 26]. Hierbei erfolgt der primäre Angriff am Kohlenstoff der Propanseitenkette, wobei auch Angriffe am aromatischen Ring und der Methoxygruppe möglich sind. Der Mechanismus ist in Abbildung 2.8 b dargestellt.

Diese Reaktionen des Holzes in Säuren nutzen verschiedene Arbeitsgruppen, wie Klijanienko et al. [80], Molina-Sabio et al. [75] und Budinova et al. [14], zur Synthese von porösen Kohlenstoffen aus Holzpartikeln über Phosphorsäurebehandlung und Pyrolyse. Vorteile dieser Methoden liegen in den geringen Aktivierungstemperaturen. So kann bei Phosphorsäurebehandlung bereits bei Raumtemperatur ein erheblicher Ätzgrad beobachtet werden. Je höher die Säurekonzentration bzw. die Behandlungszeit, desto höher ist auch der Aktivierungsgrad des Holzes, der bis zu einem Masseverlust von 90 % führen kann. Die hohen Masseverluste stellen aus ökologischer und nachhaltiger Sicht einen großen Nachteil dieser Synthese dar. Zudem sind viele Waschschriffe nötig um die Phosphorverbindungen quantitativ aus dem Kohlenstoffmaterial zu entfernen [14]. Durch Phosphorsäurebehandlung können beispielsweise bei Birkenholz Oberflächen von bis zu 1900 m²/g erzielt werden, wobei diese hohe Mesoporenanteile von 54 - 68 % besitzen. Bei zu hohen Aktivierungsgraden sinkt die Ober-

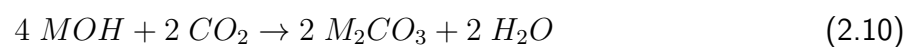
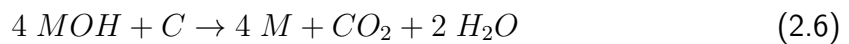
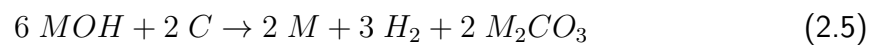
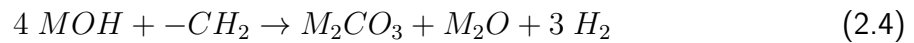
fläche durch die fortschreitende Zerstörung des Materials deutlich und Kohlematerialien mit sehr breiten Porenverteilungen resultieren.

Basen

Werden aus Hölzern über alkalische Reagenzien Aktivkohlen gewonnen, muss zwischen zwei Prozessschritten, der alkalischen wässrigen Behandlung und der anschließenden Pyrolyse, unterschieden werden. Die häufigsten Aktivierungsmittel sind Kalium- und Natriumhydroxid. Im ersten Syntheseabschnitt reagiert das Holz mit der wässrigen alkalischen Lösung. Hierbei kommt es zur starken Quellung der Holzstruktur durch Solvation der OH-Gruppen der Holzkomponenten, wodurch die gute Zugänglichkeit der einzelnen polysaccharidischen Ketten für die Aktivierungsreagenz resultiert und diese bis tief in die Zellwände eindringen kann. Bei diesem Vorgang werden basenlabile Endgruppen abgespalten und alkalistabile Endgruppen gebildet. Erst in stark alkalischen Medien und bei Temperaturen über 100 °C findet der hydrolytische Abbau der polysaccharidischen Ketten vom reduzierenden Ende aus statt (Abbildung A.1). Bei diesem als primäre Peelingreaktion bezeichneten Vorgang werden reduzierende Endgruppen durch β -Alkoxy-Eliminierung zu Carboxylgruppen umgesetzt [26]. Bei Temperaturen über 150 °C setzen dann auch sekundäre Peelingreaktionen ein, welche zur Spaltung von glykosidischen Bindungen innerhalb der Ketten führen.

Ähnlich zur sauren Hydrolyse ist die Hemicellulose aufgrund ihres hohen Verzweigungsgrades, des amorphen Charakters und der unterschiedlichen Monomere deutlich hydrolyseanfälliger als Cellulose [26].

Deutlich entscheidender für die Bildung von porösen Kohlenstoffen aus Holz sind die Reaktionen von KOH oder NaOH während der Pyrolyse des Holzes. Durch die Quellung des Materials während der Basen-Behandlung kann viel Base in die Holzstruktur eingelagert werden und sogar in die Holzkomponenten z.B. in Cellulosefibrillen interkalieren. Alcaniz-Monge et al. [85] zeigten mit ihren TG-Studien, dass der Aktivierungsprozess auf der Freisetzung von Gasen und deren Wechselwirkung mit der Holzmatrix beruht, und daher eher unspezifischen physikalischen als chemischen Charakter besitzt. Dabei reagiert die Holz-/Kohlenstoffmatrix nach Gleichungen 2.4 und 2.5 mit dem Kaliumhydroxid und bei Temperaturen zwischen 400 - 700 °C auch unter Kohlenstoffdioxidfreisetzung nach Gleichung 2.7. In diesem Temperaturbereich kommt es zur weiteren Vergasung der Kohle durch Reduktion von Metalloxiden und -carbonaten zu elementarem Kalium (Gleichung 2.8 und 2.9). Zusätzliche Kohlevergasung nach den in Abschnitt *physikalische Aktivierung* beschriebenen Reaktionen wird durch freigesetztes Wasser, welches über Zersetzungsreaktionen des KOH und Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid (Gleichung 2.10 und 2.11) entsteht, und freigesetztes Kohlenstoffdioxid ausgelöst.



Der auftretende hohe Aktivierungsgrad bei KOH- oder NaOH-aktivierten Hölzern beruht daher vorrangig auf der Kohlevergasung während der Pyrolyse. Bei sehr geringen Inertgasflussraten während der Pyrolyse ist der Aktivierungsgrad, durch die längere Verweilzeit der gasförmigen Produkte in der Kohle, besonders hoch [85]. Wu et al. [81] und die Arbeitsgruppe von Linares-Solano [78, 82, 86, 87] konnten über KOH-Aktivierung aus verschiedenen Hölzern und Schalen Aktivkohlen mit bis zu 2800 m²/g synthetisieren. Im Gegensatz zu säureaktivierten und physikalisch aktivierten Aktivkohlen weisen diese Materialien bei niedrigen Aktivierungsgraden einen hohen Mikro- und Submikroporenanteil von 70 bis 90 % auf. Dies wird auf das in die Holzstruktur interkalierte KOH zurückgeführt [75], welches so, anders als bei physikalischer und Säureaktivierung, das Holz nicht von außen, sondern von innen angreift. Eine vollständige Zerstörung der Holzstruktur beim Aktivierungsprozess ist die Folge. In der Kohlestruktur verbleibende Kaliumspezies setzen die Mikroporen zu und müssen aufwendig entfernt werden. Lillo-Rodenas et al. [82] zeigten, dass Waschprozesse mit Wasser nicht ausreichend sind, sondern die Kohlematerialien zusätzlich mit Salzsäure gereinigt werden müssen um einen Großteil des Mikroporenvolumens freizulegen. Bei hohen Aktivierungsgraden werden auch bei diesen KOH-aktivierten Materialien sehr breite Porengrößenverteilungen beobachtet (Abbildung 2.9). Ähnlich zu den CO₂-, H₂O- und säureaktivierten Kohlen müssen für hohe Oberflächen hohe Masseverluste von bis zu 80 % bezogen auf die pyrolysierte Holzmasse und bis zu 97 % bezogen auf die Rohholzmasse akzeptiert werden [80–82, 86, 88, 89].

Aus ökonomischer und nachhaltiger Sichtweise stellt der hohe Materialverlust, der zum Erreichen hoher Oberflächen notwendig ist, ein großes Problem bei der Synthese von porösen Kohlenstoffen aus Holz über Aktivierungsmethoden dar. Hohe Oberflächen gehen meist mit hohen Aktivierungsgraden und daraus resultierend breiten Porengrößenverteilungen einher. In Prozessen, in denen Größeneffekte eine bedeutende Rolle spielen, wie bspw. Stofftrennungen,

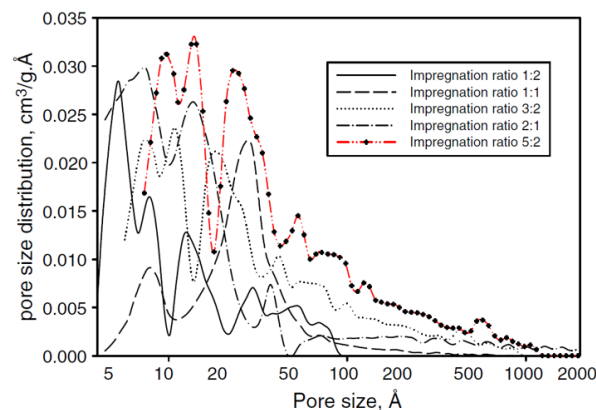


Abbildung 2.9.: Porengrößenverteilungen von Aktivkohlen aus Maniok, synthetisiert durch Behandlung mit verschiedenen Verhältnissen an Kaliumhydroxid (entnommen aus [89]).

sind diese Materialien trotz ihrer hohen Oberflächen daher nur bedingt geeignet. Hier bieten synthetische Kohlenstoffmaterialien mit definierten Porengrößen eine gute Alternative. Eine besondere Klasse stellen CDC-Materialien dar, auf welche im nachfolgendem Abschnitt eingegangen wird.

2.3. Carbidabgeleitete Kohlenstoffe - *carbide-derived carbons*

Poröse Kohlenstoffe stellen aufgrund ihrer Vielseitigkeit eine bedeutende Materialklasse in der chemischen Industrie und Forschung dar. Laut Definition wird bei gekrümmten Oberflächen dann von einer Pore gesprochen, wenn der Hohlraum tiefer als weit ist. Damit werden viele Kohlenstoffstrukturen, wie Kohlenstoffnanoröhren [90], Graphen, Kohlenstoff-Nanopartikel [91] und *Carbon onions* [92], trotz ihrer hohen interpartikulären Porosität und externen Oberfläche nicht der Klasse der porösen Kohlenstoffe zugeordnet. CMKs (*Carbon Mesosstructured by KAIST*) (Abbildung A.2) und MCFs (*Mesocellular Foam*) bilden typische mesoporöse Kohlenstoffklassen, welche über den von Ryoo et al. [93] als *nanocasting* bezeichneten Templatprozess synthetisiert werden.

Eine hohe spezifische Oberfläche von Materialien geht mit einem hohen Mikroporenanteil dieser einher. Ein mögliches Verfahren zur Einbringung von Mikroporen stellt das bereits beschriebene Aktivierungsverfahren dar, bei welchem es durch Ätzung/Zerstörung des Templates möglich ist Mikroporen in die Kohle einzubringen. Die hohen Verlustraten und die nur bedingte Möglichkeit zur Einstellung bestimmter Porengrößen bzw. enger Porengrößenvertei-

lungen eröffnen den Raum für andere Synthesestrategien. Hierbei stellen carbidabgeleitete Kohlenstoffe (CDCs - *carbide-derived carbons*) eine interessante Kohlenstoffklasse dar, bei der durch selektive Entfernung des Metalls oder Halbmetails aus der carbidischen Struktur Mikroporen definierter Größe erhalten werden.

Bei den von Mohun [94] 1959 als „vierte Klasse amorpher Kohlenstoffe“ bezeichneten CDCs handelt es sich um eine Vielzahl von Kohlestrukturen, die durch selektive Ätzung von Carbiden, dem sogenannten CDC-Prozess, synthetisiert werden. Hierbei können sowohl amorphe, wie auch nanokristalline graphitische Kohlenstoffe [94], Nanoröhren [95], fullerenartige Strukturen [96], *Carbon onions* [92], nanokristalline Diamanten [2] und Graphite [97] dargestellt werden. Zudem sind verschiedene Ätzungsmethoden, wie Ätzung durch überkritisches Wasser, Zersetzung im Vakuum und Hochtemperaturhalogenierungen bekannt [3]. Die Hochtemperaturchlorierung ist aufgrund ihres geringen technischen Aufwandes, der geringeren Kosten und hohen Anwendbarkeit auf alle gebräuchlichen Carbide [3] die verbreitetste Methode. Eine Vielzahl an Strukturen und Aktivierungsmethoden sind in verschiedenen Übersichtsartikeln [1, 3] zusammengestellt. In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über den CDC-Prozess mittels Hochtemperaturchlorierung und die Synthese hierarchisch strukturierter CDCs gegeben werden.

2.3.1. CDC-Prozess - Synthese und Struktur von Carbiden und CDCs

2.3.1.1. Carbide

Klassische Methoden zur Produktion von Carbiden sind die chemische (CVD) oder physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD) nach Reaktion 2.12 und 2.13 und die thermische Zersetzung von Trichlorsilan nach Reaktion 2.14 [98, 99]. Obwohl viele Carbide über ihre reinen Elemente synthetisierbar sind, werden diese großtechnisch über Carbothermische Reduktion produziert. Nach dem Acheson-Prozess wird bei sehr hohen Temperaturen $> 1520\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Siliziumdioxid Siliziumcarbid gewonnen (Reaktion 2.15) [100].



Entgegen den klassischen Methoden können auch aus polymeren Präkursoren durch thermische Zersetzung unter Inertatmosphäre Carbide synthetisiert werden. Der größte Vorteil dieser Methode gegenüber der Carbothermischen Reduktion besteht in den deutlich geringeren Temperaturen, die zur Bildung des Carbides, aufgrund der in polymeren Präkursoren bereits vorhandenen chemischen Information (Metall-Kohlenstoff-Bindung), notwendig sind. Zudem ermöglicht der molekulare Charakter der Polymere ein präzises Einstellen der finalen Carbidstruktur. Im Vergleich zur Carbothermischen Reduktion sind daher deutlich komplexere Formen möglich. Die hohe keramische Ausbeute von 75 - 85 %, welche durch die sehr ähnliche Kohlenstoff-Metall-Stöchiometrie des Präkursors und des finalen Carbides resultiert, stellt einen weiteren vorteilhaften Aspekt dieser Syntheseroute dar. Es können verschiedenste polymere Präkursoren, wie Polycarbosilane, Polysiloxane, Polysilazane oder Polycarbosiloxane eingesetzt werden. Eine kleine Auswahl möglicher Präkursoren ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

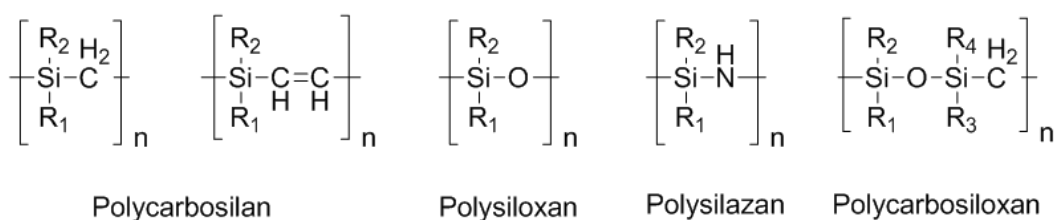


Abbildung 2.10.: Strukturen ausgewählter polymerer Siliziumcarbid-Präkursoren.

In dieser Arbeit wird das Allylhydridopolycarbosilan SMP-10 (von Starfire Systems) als polymerer Präkursor genutzt. Bei Polycarbosilanen handelt es sich um Verbindungen mit kovalenter Kohlenstoff-Silizium-Bindung, in welchen diese Atome alternierend in der Hauptkette vorliegen. SMP-10 enthält zusätzliche Allylseitengruppen (15 - 20 %), wobei die genaue Zusammensetzung und Synthese des Polymers durch den Hersteller nicht bekannt sind. Nichtsdestotrotz liegt das C-Si-Verhältnis im Polymer nahe der Keramik, was die unproblematische Synthese von SiC durch Pyrolyse ermöglicht. Hierbei werden die Wasserstoffatome aus der Struktur entfernt und ein amorphes SiC mit keramischen Ausbeuten von 72 - 78 % wird gebildet. Erst bei Temperaturen über 1250 °C wird auch die kristalline kubische β -SiC-Phase gebildet. Durch seinen flüssigen Zustand bietet SMP-10 den Vorteil, dass es in eine Vielzahl von Substraten eindringen, bzw. auf diese aufgebracht werden kann und so verschiedenste SiC-Formen zugänglich sind.

2.3.1.2. Eigenschaften von CDCs

Der Prozess der Hochtemperaturchlorierung zur Synthese von Siliziumtetrachlorid nach Reaktion 2.16 wurde 1918 von Hutchins [101] patentiert.



Kohlenstoff stellte dabei nur ein Nebenprodukt dar, welches in den Anfangsjahren als Abfall entsorgt wurde. Dieser Prozess wurde bis in die 1960er Jahre genutzt, wo er dann durch die kostengünstigere Produktion von Si durch die aufstrebende Halbleiterindustrie abgelöst wurde. 1959 entdeckte Mohun [94] das hohe Potenzial des bei der Reaktion 2.16 abfallenden Kohlenstoffs für die Forschung. Er zeigte auch, dass diese Reaktion auf eine Vielzahl von Metall- und Halbmetallcarbiden übertragbar ist. Durch die Reaktion des Chlors mit dem Carbid werden die Metall- und Halbmetallatome selektiv entfernt, wodurch poröse Kohlenstoffmaterialien mit zumeist amorphem Charakter entstehen. Die thermodynamische Simulation vieler Carbide unter Synthesebedingungen brachte Aufschluss über den Reaktionsverlauf [3]. So werden schon bei sehr geringen Chlormengen Umsätze des Carbides beobachtet. Bei tiefen Temperaturen wird Tetrachlorkohlenstoff an der Kohlenstoffoberfläche gebildet. Diese Reaktion kann durch eine Temperaturerhöhung unterdrückt werden. Bei höheren Temperaturen und Überschüssen an Chlorgas ist die Bildung von SiCl_4 und C bevorzugt (Abbildung 2.11), wobei die vollständige Umsetzung des Carbides stattfindet.

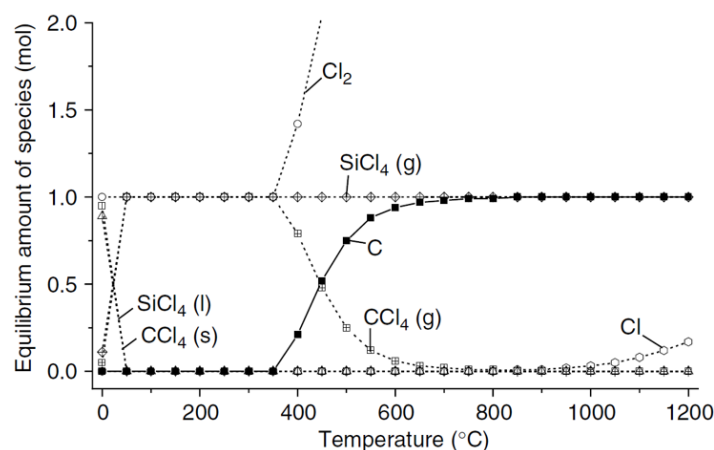


Abbildung 2.11.: Thermodynamische Analyse der Chlorierung von SiC in 5 mol Cl_2 (entnommen aus [3]).

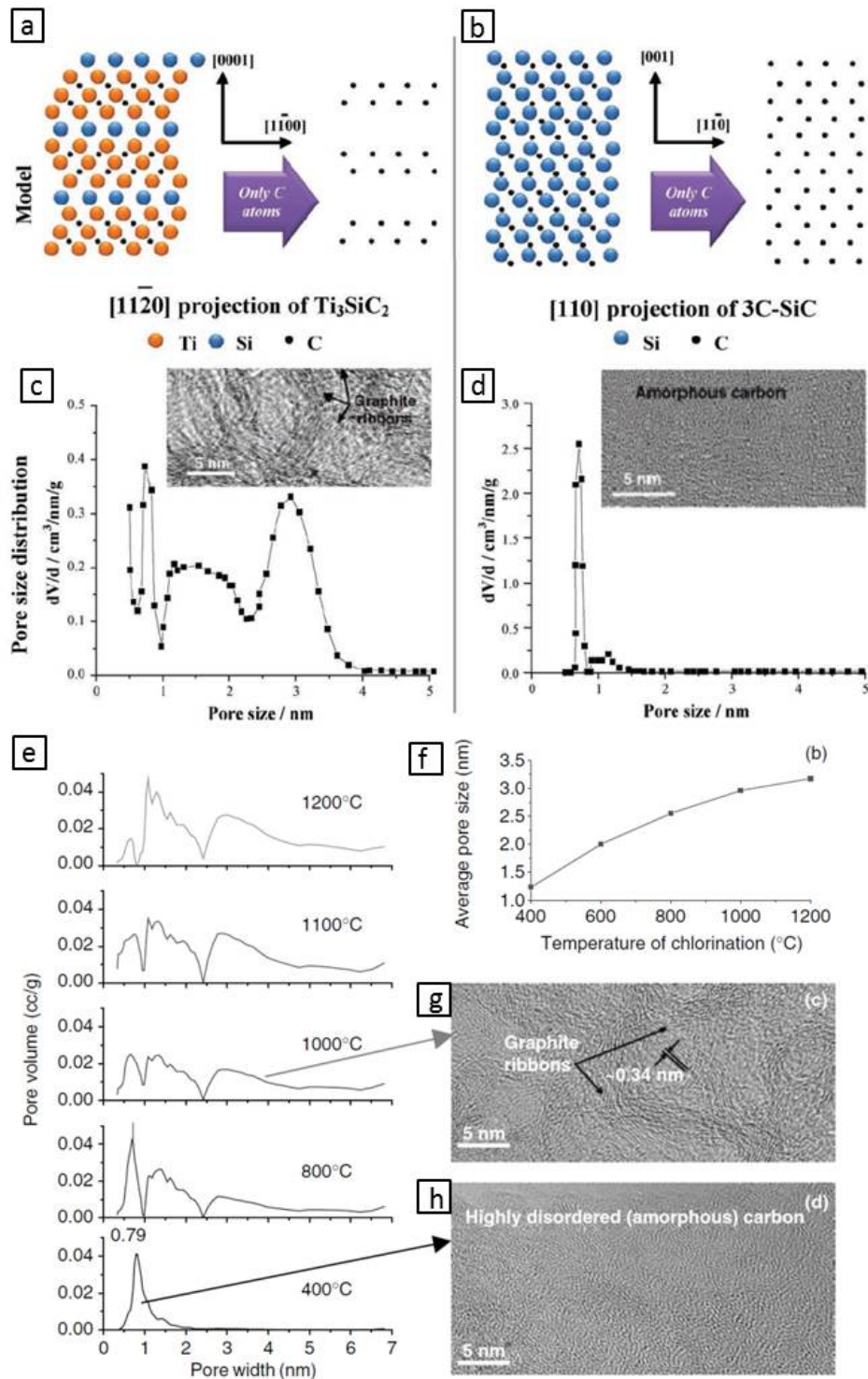


Abbildung 2.12.: Schematische Gitterstruktur von Ti_3SiC_2 mit und ohne Ti- und Si-Atome (a) und von SiC mit und ohne Si-Atome (b) (entnommen aus [1]). Hochauflösende TEM-Aufnahmen und Porengrößenverteilungen von Ti_3SiC_2 (c) und SiC -CDC (d) (entnommen aus [1]). Porengrößenverteilung (e) und die mittlere Porengröße in Abhängigkeit der Chlorierungstemperatur (f) von Ti_2AlC -CDC. TEM-Aufnahmen von Ti_2AlC -CDC, chloriert bei 1000 °C (g) und 400 °C (h) (entnommen aus [1, 3]).

Kirillova et al. [102] konnten in kinetischen Studien eine lineare Vergrößerung der CDC-Schicht auf TiC oder NbC mit der Chlorierungszeit feststellen, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass dieser Prozess allein über die Reaktion und nicht über die Diffusion der Gase bestimmt wird. Orekhov et al. [103] zeigten allerdings, dass bei Materialien $> 500 \mu\text{m}$ Diffusionslimitierungen ebenfalls auftreten.

Die selektive Entfernung von Metall- und Halbmetallatomen führt zur Porenbildung, wobei die Größe der Poren und deren Größenverteilung von den Chlorierungsbedingungen und den Eigenschaften des Carbides abhängen. Dabei ergibt sich die Porengröße im CDC aus dem Atomdurchmesser des entfernten Elementes, welches in Abbildung 2.12 a - d dargestellt ist. Bei Carbiden eines Elements ergeben sich sehr enge Porengrößenverteilungen. Aus SiC wird so amorpher Kohlenstoff mit kleinen Mikroporen unter 1 nm gebildet, während bei binären oder ternären Carbiden, wie Ti_3SiC_2 , durch Ätzung von Ti und Si amorpher Kohlenstoff mit graphitischen Domänen und Poren von 0,5 - 4 nm entsteht. Bei höheren Chlorierungstemperaturen werden auch bei SiC durch die Bewegung der Kohlenstoffatome graphitische Bereiche gebildet und Poren geweitet. Es resultieren, wie am Beispiel von Ti_2AlC -CDC in Abbildung 2.12 e - h gezeigt, breitere Porengrößenverteilungen. Bei geringen Temperaturen wird die Geschwindigkeit der Reaktion verringert, wodurch geringe Umsätze resultieren. Zudem können Poren durch in den Poren verbleibende Chloride blockiert werden und so zur Verringerung der Porosität und Oberfläche des CDCs beitragen. Es gilt zudem zu beachten, dass sehr kleine Poren, die vor allem bei sehr tiefen Chlorierungstemperaturen und sehr hohen Temperaturen durch die fortschreitende Graphitisierung entstehen, die Anwendung typischer Sorptionstechniken begrenzen. Die sehr langsame Diffusion in diesen kleinen Poren und die nur bedingte Zugänglichkeit aufgrund der Moleküldurchmesser des Adsorptivs sind die Ursachen.

Untersuchungen von Mohun [104,105] zeigten, dass die Entfernung von überschüssigem Chlor von der Oberfläche und in der Struktur verbleibenden Chloriden essentiell bei diesem Prozess ist. Verschiedene Methoden, wie Erhitzen in statischer Atmosphäre oder unter Gasstrom, Vakuum-Dechlorierung und nasse Dechlorierung mit Waschlösungen sind bekannt. Es zeigte sich, dass eine Inertgasbehandlung bei 150°C ausreichend zur vollständigen Entfernung von adsorbiertem Chlor ist, während zur Entfernung der Chloride höhere Temperaturen oder Vakuum benötigt werden [104] und zur Desorption chemisorbierten Chlors Behandlungen mit Wasserstoff an die CDC-Synthese angeschlossen werden sollten [106–108].

Frühe CDC-Studien mit Pulvern, Fasern oder Formkörpern [3] zeigten, dass die carbidische Form während des CDC-Prozesses erhalten bleibt. Dies ist unabhängig von der Form, in welche das Carbid gebracht wird, des genutzten Carbides und des Extraktionsverfahrens, sodass eine Vielzahl von CDC-Formkörpern zugänglich ist. Zudem bleiben Porenstrukturen des Carbides im CDC erhalten, wobei sich das Porenvolumen und die Oberfläche des finalen

Produktes in diesen Fällen aus den Eigenschaften des Carbides und den eingebrachten Poren während des CDC-Prozesses zusammensetzen. Auf diesem Wege können hierarchische CDC-Materialien synthetisiert werden.

2.3.2. Hierarchische CDCs

Zur Implementierung eines sekundären Porensystems in die mikroporösen CDCs wurden in den letzten Jahren viele Templatverfahren etabliert [4–6, 11, 109]. Hierbei steht die Synthese eines meso- oder makroporösen Carbides im Vordergrund, welche dann über Chlorierung durch die Formstabilität des CDC-Prozesses zum mikro-/mesoporösen bzw. mikro-/makroporösen CDC führt. Beim *nanocasting* wird in das Harttemplat, welches meist Siliziumdioxid oder Kohlenstoff ist, der carbidische Präkursor eingebracht und anschließend durch Temperaturwirkung in das Carbid überführt. Für die folgende Entfernung des Templates sind harsche Bedingungen, wie Waschvorgänge mit Flusssäure bei SiO_2 -Templaten, Calcinierungen unter hohen Temperaturen an Luft oder Reduktionen mit Ammoniak notwendig [6]. Das CDC-Material, welches einer inversen Replik der Templatstruktur mit zusätzlichen Mikroporen entspricht, wird dann durch den abschließenden Chlorierungsschritt gewonnen. Durch das *nanocasting* können in Abhängigkeit vom Templat sowohl geordnete, wie auch ungeordnete Strukturen entstehen. Das Templat kann dabei als Endotemplat, wie bei dem mesoporösen CDC DUT-86 [4], welches in Abbildung 2.13 a gezeigt ist, oder als Exotemplat wie bei der Synthese des geordneten mesoporösen CDCs OM-CDC (Abbildung 2.13 b) [6] fungieren. Diese Materialien zeigen hohe Oberflächen über $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine große Herausforderung des Prozesses liegt in der präzisen Replik der Templatstruktur, wodurch eine vollständige und homogene Füllung der Template mit dem Präkursor notwendig ist. Viele feste Präkursoren, die in den klassischen SiC-Synthesen genutzt werden, können nur mit Hilfe von Lösungsmitteln oder über Schmelzen infiltriert werden. Bei diesen Techniken treten Probleme durch die große volumetrische Schrumpfung des Materials während der Umwandlung zu SiC und durch Lösungsmittelverlust auf und gasförmige Zersetzungsprodukte können die Replikastuktur beeinflussen. Demgegenüber bieten flüssige SiC-Präkursoren (wie Polycarbosilane) den Vorteil, dass diese leicht infiltrierbar sind, nur einer sehr geringen Schrumpfung während der Pyrolyse unterliegen und die Umwandlung zu SiC bei deutlich mildereren Bedingungen stattfindet.

Flüssige Präkursoren werden auch in Weichtemplatverfahren, in denen strukturdirigierende Agentien wie Tenside genutzt werden, eingesetzt. Über den Einsatz von Pluronic F127 und einem TEOS-Resin-Gemisch als SiC-Präkursor sind geordnete mesoporöse CDCs mit Strukturen ähnlich dem SBA-15 möglich (Abbildung 2.13 c). Das Verhältnis des Resinharzes zu TEOS, deren Verhältnisse zu Pluronic, die Temperatur bei der Carbothermischen Reduk-

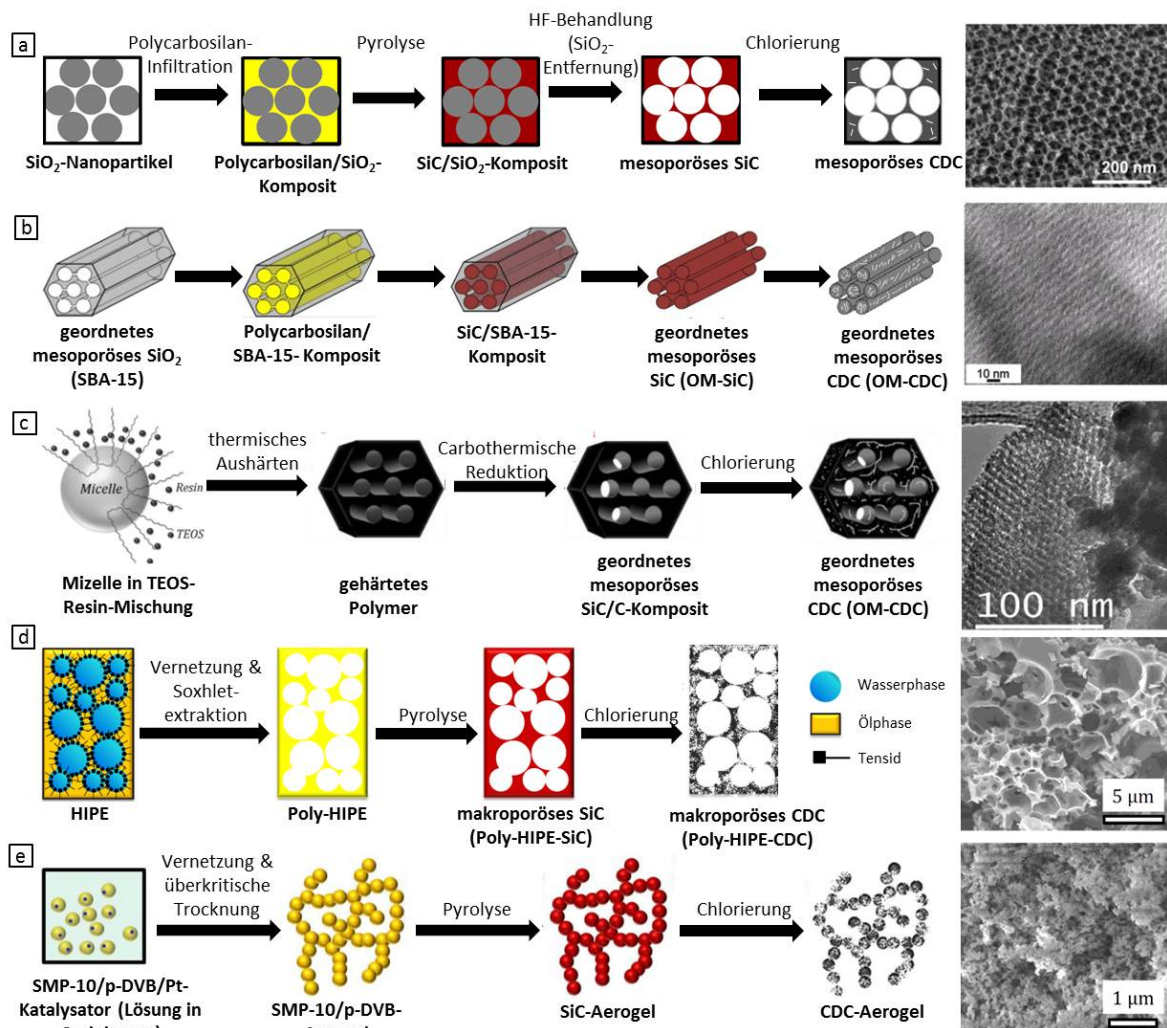


Abbildung 2.13.: Verfahren zur Herstellung hierarchischer CDCs und REM-Aufnahmen der Produkte (entnommen aus [6]). (a) Synthese des mesoporösen CDCs DUT-86 aus Silikatemplaten über Harttemplatverfahren [4]. (b) Synthese des OM-CDCs aus SBA-15 über Harttemplatverfahren [6]. (c) Synthese des OM-CDCs über Weichtemplatverfahren aus TEOS-Resin-Lösung [6]. (d) Synthese des makroporösen CDCs DUT-38 über Emulsionsbildung [5]. (e) Synthese eines CDC-Aerogels durch überkritische Trocknung [109].

tion und Chlorierung beeinflussen dabei die Größe der Poren und die Zusammensetzung des finalen Produktes. Gegenüber *nanocasting*-Verfahren, in denen Carbide bzw. CDCs mit meist geordneten Meso-/Makroporen entstehen, sind über die Bildung von Emulsionen eine Vielzahl von ungeordneten Porensystemen zugänglich. Wasser/Öl-Mikroemulsionen sind besonders geeignete Systeme, da in diesen das Polycarbosilan aufgrund seines hydrophoben Charakters die Ölphase bilden kann und über Tenside stabilisierte wässrige Mikro- und Nanotröpfchen

in dieser Ölphase fein verteilt vorliegen. Steigt das Volumen der inneren wässrigen Phase über 74 % wird von HIPEs (high internal phase emulsions) [5] gesprochen, welche sich, wie in Abbildung 2.13 d dargestellt, hervorragend zur Synthese von CDCs eignen [6]. Diese weisen hohe Oberflächen von bis zu $2350 \text{ m}^2/\text{g}$ und sowohl Meso- wie auch Makroporen auf. Nachteile dieser Methode liegen in den hohen Kosten für Vernetzer, Tenside und andere Zusatzstoffe und der aufwendigen Aufarbeitung durch mehrere Soxhletextraktionen, sowie in den breiten Porengrößenverteilungen.

In Hinblick auf ein nachhaltiges Ressourcenmanagement sind templatfreie Sol-Gel-Verfahren eine interessante Alternative gegenüber Hart- oder Weichtemplatverfahren. Hierbei wird das Polycarbosilan mit einem Vernetzer, wie bspw. *para*-Divinylbenzen (*p*-DVB), vermischt und mit Hilfe eines Katalysators vernetzt. Durch überkritische Trocknung kann das quervernetzte SMP-10/*p*-DVB-Aerogel und anschließend nach Pyrolyse und Chlorierung das CDC-Aerogel [5] erhalten werden (Abbildung 2.13 e). Die hohen Edukt- und energetischen Kosten, sowie der hohe apparative Aufwand sind allerdings auch hier als Nachteile der Methode zu nennen.

Demgegenüber stehen biologische Template, wie Holz, Bambus, Nusschalen, Blätter und Fruchtkerne. Biologische Materialien haben aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit, geringen Kosten, Nachhaltig-/Umweltfreundlichkeit und interessanten Strukturmotiven in den letzten 20 Jahren das Interesse als Strukturtemplate in der wissenschaftlichen Forschung geweckt [14, 38, 110]. So wurden, wie bereits in Kapitel 2.2.2.1 gezeigt, viele pflanzenbasierte Keramiken synthetisiert. Bisher wird sich allerdings auf die Synthese poröser Kohlenstoffmaterialien durch herkömmliche Aktivierungsverfahren konzentriert. Die nur bedingt steuerbaren Prozesse in denen hohe Rohstoffverluste eintreten und Materialien mit meist breiten Porengrößenverteilungen resultieren, bieten allerdings einen großen Anreiz zur Entwicklung neuer Synthesestrategien für poröse biobasierte Kohlenstoffe. Kormann et al. [111, 112] synthetisierten biomorphe SiC-CDC- und TiC-CDC-Fasern, wobei faserförmige Vorstufen der Papierindustrie über chemische Dampfphasenabscheidung mit TiC und SiC beschichtet und anschließend chloriert wurden. Je nach Chlorierungsbedingungen ergaben sich CDC/TiC/C-,

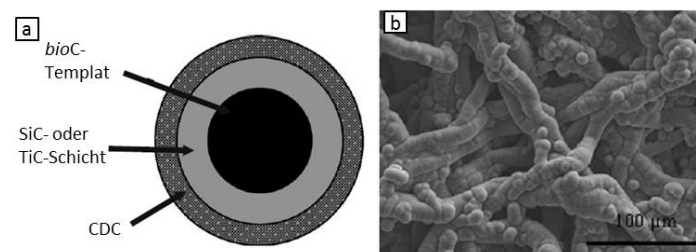


Abbildung 2.14.: Schematischer Aufbau (a) der von Kormann et al. [111] synthetisierten Fasern und REM-Aufnahmen dieser SiC-CDC/C-Fasern (b).

CDC/SiC/C- und CDC/C-Komposite (Abbildung 2.14) mit unterschiedlichen Porenstrukturen und Oberflächen bis $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

Holz-CDC-Materialien mit Eigenschaften des Holztemplates, wie einem definierten Makroporensystem, in welchem die Makroporen longitudinal ausgerichtet sind, und den mikroporösen Eigenschaften des CDCs wurden bisher nicht synthetisiert. Diese hierarchischen Systeme könnten allerdings für viele Anwendungen in der Katalyse, Elektronik, Stofftrennung, Adsorption und in biologischen Anwendungen interessant sein.

2.4. Anwendungen poröser Kohlenstoffe

Für poröse Kohlenstoffe ist eine Vielzahl von Anwendungen von Gastrennung und -speicherung [7–9] über Flüssigphasenadsorption [14,15] und Katalyse [10,11] bis hin zu elektrochemischen und biologischen Applikationen [12,13] bekannt. In den folgenden zwei Abschnitten wird auf die in dieser Arbeit untersuchte Stoffadsorption aus wässriger Lösung und die Verwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien näher eingegangen.

2.4.1. Lithium-Schwefel-Batterie

Der technische Fortschritt, die wachsende Weltbevölkerung, der höhere Energiebedarf und der Klimawandel machen die Entwicklung neuer Energiekonzepte und Energiespeicher unerlässlich. Das Energiekonzept 2050 der Bundesregierung [113] sieht vor, erneuerbare Energien wie Wind- und Solarkraft stärker zu nutzen und die Elektromobilität zu erhöhen. Hierfür müssen geeignete Energiespeichersysteme entwickelt werden. Batterien/Akkumulatoren sind dabei aufgrund ihrer höheren Energiedichte gegenüber Doppelschichtkondensatoren bevorzugt. Neben typischen Blei- und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren treten Lithium-Ionen-Batterien durch ihre hohe Energiedichte immer stärker in den Fokus. Trotz eines hohen Forschungsaufkommens in den letzten Jahren und deutlichen Fortschritten in bspw. den nutzbaren Betriebsspannungen bestehen immer noch Herausforderungen in der Sicherheit, den Kosten und der Zyklenstabilität der Batterien. Lithium-Schwefel-Batterien besitzen eine fast fünffach höhere theoretische Kapazität von 1672 mAh/g im Vergleich zu 378 mAh/g eines LiCoO_2/C -Systems [114,115]. Da Schwefel häufig auf der Erde vorhanden, kostengünstig, ungiftig und umweltfreundlich ist, und Li-S-Batterien einen intrinsischen Schutz vor Überspannung besitzen, was die Sicherheit dieser Batterien deutlich steigert, sind LiS-Batterien ein vielversprechender Kandidat für die Energiespeicherung im Großmaßstab. Eine typische Lithium-Schwefel-Batterie ist aus einer Lithiumanode, Schwefelkathode, einem Separator und einem Elektrolytsalz, welches meistens in Ethern oder organischen Carbonaten gelöst ist, aufgebaut. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.15 gezeigt.

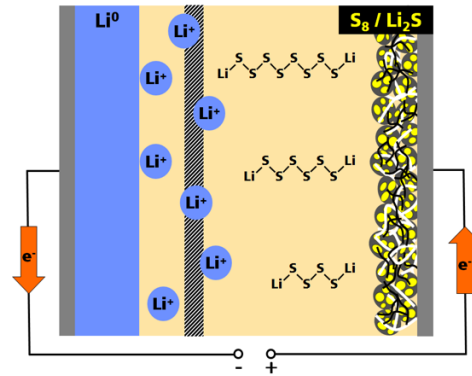


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung einer Lithium-Schwefel-Batterie.



Die Lithium-Schwefel-Batterie basiert, wie in Gleichung 2.17 dargestellt, auf der Reaktion von Lithium mit Schwefel zu Li_2S . Eines der größten Probleme dieses Batterietyps wird durch die Bildung von Polysulfiden während des Entladevorgangs ausgelöst. Diese Polysulfide können in dem organischen Elektrolyten aufgelöst werden oder mit diesem reagieren, was zu einem erheblichen Verlust von aktivem Material und geringer Zyklenstabilität führt. Zudem können diese durch den Separator zur Anode gelangen, wo sie inaktive Li_2S_2 - bzw. Li_2S -Schichten oder an der Anode dendritische Li-Strukturen bilden, welche zum Kurzschluss der Zelle führen [116, 117]. Die geringe elektrische und ionische Leitfähigkeit des Schwefels stellt eine weitere Herausforderung der LiS-Batterien dar. Viele Forschergruppen beschäftigen sich daher mit der Weiterentwicklung von Elektrolyt, Bindern, Stromkollektoren, Schutzschichten, sowie dem Anoden- und Kathodendesign [118–122]. Poröse Kohlenstoffe konnten als interessante Kathodenmaterialien, aufgrund ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit, chemischen und mechanischen Stabilität und ihrer hohen Oberfläche identifiziert werden [116, 123]. Dabei muss das Material verschiedene Anforderungen erfüllen. Es sollte eine hohe Oberfläche für eine gute Konnektivität zum Schwefel und kleine Poren für einen schnellen Elektronentransport in die gesamte Schwefelmenge besitzen. Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen [116, 124, 125] zeigten, dass für eine gute Zyklen- und Ratenstabilität größere Transportporen im Material unablässig sind. Hierarchische Kohlenstoffe stellen daher vielversprechende Kathodenmaterialien zur Entwicklung stabiler, effizienter LiS-Batterien dar.

2.4.2. Flüssigphasenadsorption

Die Adsorption verschiedenster Stoffe aus wässriger Lösung stellt vor allem in der Wasseraufbereitung ein bedeutendes Gebiet dar. Hierbei spielt sowohl die Entfernung unpolarer wie polarer, organischer wie anorganischer und kleiner wie großer Verbindungen eine Rolle. Dabei sind in Abhängigkeit vom Schadstoff große Konzentrationsunterschiede von mehreren Hundert Milligramm pro Liter bis auf einige Mikrogramm pro Liter üblich. Diese großen Herausforderungen an Adsorptionsmaterialien sorgen für eine große Vielfalt spezialisierter Adsorbentien.

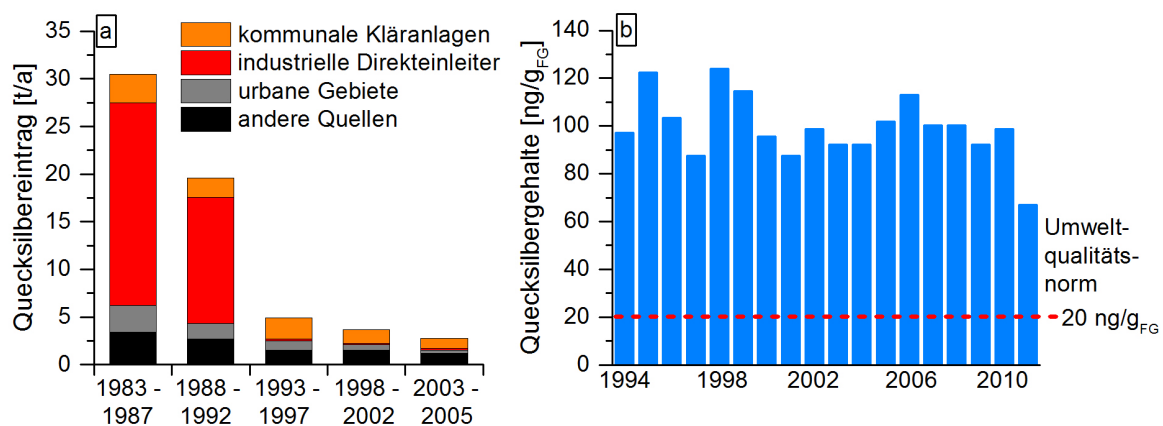


Abbildung 2.16.: Quecksilbereintrag in die Umwelt (a) durch natürliche und anthropogene Quellen im Zeitraum 1983 bis 2005 in Deutschland [126]. Quecksilbergehalte im Aal (b), gefangen in der Melderer Bucht von 1994 bis 2011 und Grenzwert nach Umweltqualitätsnorm EU-WRRL [127] (FG Frischgewicht).

Einer der bedeutendsten Wasserschadstoffe, welcher in den letzten Jahren wieder vermehrt in den Medien vertreten war, ist Quecksilber. Dieser als prioritär gefährlich eingestuft Wasserinhaltsstoff ist besonders für Wasserorganismen, aber auch für höhere Lebewesen, wie Vögel und den Menschen hoch toxisch. Im Januar 2013 verabschiedeten die Vereinten Nationen eine Konvention mit dem Ziel, den Eintrag von Quecksilber international zu begrenzen [128]. In Deutschland konnte seit 2007 der Quecksilbereintrag der Industrie besonders in die aquatische Umwelt durch Rauchgasreinigung reduziert werden. Hierbei wird das Quecksilber entweder in der Rauchgasreinigung über Gasphasenadsorption gebunden und anschließend der Adsorber über wässrige Lösungen gereinigt, oder das Quecksilber wird direkt zu Quecksilberionen oxidiert und in wässrigen Lösungen aufgefangen. Anschließend erfolgt die Aufreinigung der Abwässer durch Adsorptionsprozesse. Dennoch wird jährlich etwa 1 t anthropogenes Quecksilber in das Abwasser eingeleitet (Abbildung 2.16 a). Etwa 30 % des im Abwasserstrom enthaltenen Quecksilbers können in den Kläranlagen nicht ausgefiltert

werden und gelangen so in den natürlichen Wasserkreislauf [126]. So übersteigen nach einer Studie von 2013 trotz des geringeren Quecksilbereintrages die Quecksilberkonzentration in den Fischbeständen der europäischen Gewässer die Umweltqualitätsstandards um das zwei- bis sechzehnfache [129]. Dies wird auch am Quecksilbergehalt des Aals in der schleswig-holsteinischen Meldorfer Bucht deutlich (Abbildung 2.16 b). Bestrebungen effizientere Adsorbermaterialien und Adsorptionsprozesse zu entwickeln werden daher und auch aufgrund der Absicht den Grenzwert von derzeit $0,07 \mu\text{g/L}$ weiter abzusenken stark vorangetrieben.

Kohlenstoffmaterialien sind vor allem in der Entfernung organischer Wasserinhaltsstoffe bzw. -schadstoffe verbreitet. Großes Interesse der Forschung, von Behörden und Umweltverbänden liegt dabei auf polychlorierten Biphenylen (PCB), Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Furanen und Dioxinen. In den letzten Jahren stieg dabei die Aufmerksamkeit nicht nur auf Produkte, Neben- und Abfallprodukte der technischen Industrie, sondern vor allem auch auf Medikamente. Carbamazepin (Antikonvulsivum gegen Epilepsie), Iopamidol (Röntgenkontrastmittel), 17β -Estradiol (Sexualhormon, häufigste Verbreitung in der Anti-Baby-Pille) und Diclofenac (Nichtopiodid-Analgetikum zur Schmerz- und Rheumatherapie) sind dabei die populärsten Vertreter (Abbildung 2.17). Diese wurden auf die „Beobachtungsliste“ möglicher Wasserinhaltsstoffe der EU und auf die Liste prioritärer Wasserschadstoffe in Deutschland aufgenommen [126]. Ein besonderes Problem stellt der Eintrag von Medikamenten in den Wasserkreislauf dar, der anders als bei industriellen Abwässern nicht zentral sondern dezentral abläuft. Die Pharmaka werden nach Applikation durch den Patientenurin in das kommunale Abwassersystem entlassen. Da sie in den kommunalen Kläranlagen nicht oder nur geringfügig abgebaut werden, gelangen sie über den Kläranlagenauslauf in den Wasserkreislauf und bis ins Grundwasser. Von Diclofenac werden ca. 90 t/a in Deutschland in den Umlauf gebracht, wobei ca. 70 % des Medikamentes den Körper nichtmetabolisiert verlassen, was eine Wasserbelastung von ca. 63 t/a ausmacht [130].

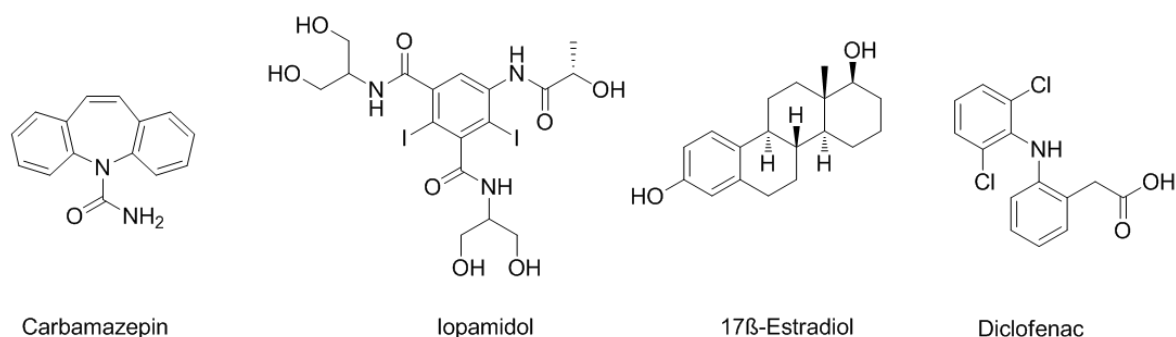


Abbildung 2.17.: Strukturen der Wirkstoffe Carbamazepin, Iopamidol, 17β -Estradiol und Diclofenac.

Die Entwicklung neuartiger Adsorbentien zur Entfernung organischer Wasserschadstoffe stellt daher eine der größten Herausforderungen zum Schutz der Umwelt und menschlichen Gesundheit dar. Kohlenstoffmaterialien besitzen aufgrund ihrer hohen Oberflächen, guten Funktionalisierbarkeit und Variabilität in der Porengröße dabei ein besonderes Potenzial.

2.5. Bestimmung von porösen Materialeigenschaften

Für die Untersuchung und Bewertung von porösen Materialien ist eine genaue Charakterisierung dieser Materialien hinsichtlich ihrer porösen Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße, unabdingbar. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Rasterelektronenmikroskopie und Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung makroporöser Eigenschaften genutzt. Physisorptionsuntersuchungen, vor allem mittels Stickstoff, und thermische Antwortmessungen am Infraspore werden dagegen zur Untersuchung der mikro- und mesoporösen Charakteristik der Materialien genutzt und sollen in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet werden.

2.5.1. Physisorption

Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften und Porosität von Feststoffen wird die Physisorption von inerten Gasen eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen Adsorptionsvorgang aufgrund unspezifischer molekularer Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Adsorbent, wie van der Waals- und kurze intermolekulare Repulsionskräfte oder auch spezifische Wechselwirkungen an funktionellen Gruppen. Die Stickstoffphysisorption hat sich als Standardmethode vor allem für mikro- und mesoporöse Materialien etabliert [16]. Aufgrund seiner Größe kann Stickstoff bei 77 K Poren von 0,5 bis 40 nm füllen und bietet so einen guten Überblick über die Porengrößenverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich. Die Anwendung im kleinen Mikroporenbereich $< 1,5$ nm ist allerdings stark limitiert [16, 18, 87]. Zur Bestimmung dieser Porengrößen bedarf es eines hohen apparativen Aufwandes, da Messungen bei sehr kleinen Relativdrücken von 10^{-7} bis 10^{-5} p/p_0 notwendig sind, und lange Messzeiten eintreten, da die Diffusionsraten des Stickstoffs in diesem Druckbereich bei der typischen Messtemperatur von 77 K in den Poren < 1 nm sehr gering sind. Es wird daher zur Bestimmung der Mikroporenverteilung, vor allem von Materialien mit sehr engen Mikroporen, auf Kohlenstoffdioxidmessungen bei 273 K zurückgegriffen, bei welchen im genutzten Druck- und Temperaturbereich deutlich schnellere Diffusionsraten vorliegen [18]. Bei Messungen bis 1 bar sind durch die Größe des Adsorptivs Poren von 0,3 bis 2 nm zugänglich. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass CO_2 aufgrund seines starken Quadrupolmomentes nicht

für polare Verbindungen, wie metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), Zeolithe oder auch einige Oxide geeignet ist, da die starken Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen keine klare Korrelation zwischen Porengröße und Druck erlauben. Für stark polare Materialien ist Stickstoff aufgrund seines leichten Quadrupolmomentes ebenfalls nicht geeignet. In Zeolithen führt die Wechselwirkung des Stickstoffs mit den Hydroxylgruppen beispielsweise zu einer bevorzugten Orientierung des Adsorptivs auf der Oberfläche und so zur fehlerhaften Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens [16]. Für diese Materialien ist daher Argon (87 K), welches kein Quadrupolmoment besitzt und nahezu keine spezifischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche aufbaut, dem zweiatomigen Stickstoffmolekül vorzuziehen.

2.5.1.1. Physisorptionsisothermen- und -hysteresetypen

Zur Bestimmung der Physisorptionsisothermen wird bei konstanter Temperatur das adsorbierte bzw. desorbierte Volumen des Messgases in Abhängigkeit des Relativdruckes p/p_0 aufgetragen, wobei p den gemessenen Druck und p_0 den Sättigungsdampfdruck wiedergibt. Die Form der Isotherme ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Fluid-Fluid- und Fluid-Wand-Wechselwirkungen und wird so durch das Adsorptiv, Porengröße, Porengeometrie und Oberflächenpolarität beeinflusst. Die Sorption in Mikroporen wird aufgrund der überlappenden Adsorptionspotentiale der gegenüberliegenden Porwände stark von den Wechselwirkungen der Fluidmoleküle mit den Porwänden dominiert, was zur kontinuierlichen Füllung der Mikroporen bei Relativdrücken $< 0,2$ führt. In Mesoporen wird der Sorptionsprozess dagegen hauptsächlich durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen geprägt. Im geringen Relativdruckbereich kommt es zur Monolagenadsorption, bei der alle Gasmoleküle direkten Kontakt zur Festkörperoberfläche besitzen (Abbildung 2.18 1 & 2). Im mittleren Relativdruckbereich werden dann weitere Gasmoleküle auf den bereits gebildeten Monolagen adsorbiert, wodurch es zur Bildung von Multilagen (3) kommt. Dabei kondensiert das Messgas bei einem bestimmten Druck durch die starke Annäherung gegenüberliegender Multilagen in den Poren, was als Kapillarkondensation bezeichnet wird (4). Die Desorption in Mikroporen verläuft identisch zur Adsorption, wodurch Adsorption- und Desorptionsast der Physisorptionsisothermen zusammen fallen. In den Physisorptionsisothermen können allerdings auch Unterschiede zwischen Desorption und Adsorption beobachtet werden, welche als Hysterese bezeichnet werden. Bei Mesoporen kommt es durch die Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskusses des kondensierten Adsorbates in den Poren (5) und damit die Herabsetzung des Dampfdruckes zu einer Hysterese, deren Ausbildung auf unterschiedliche Mechanismen des Ad- und Desorptionsprozesses durch die Kapillarkondensation zurückzuführen ist. Abhängig von der Struktur des Adsorbent (Porengröße, spezifische Oberfläche,

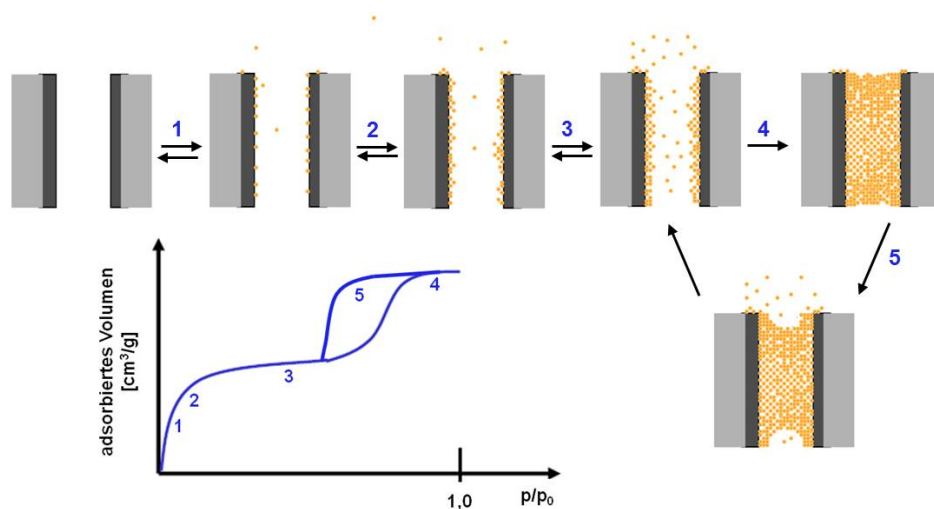


Abbildung 2.18.: Schematische Darstellung des Sorptionsprozesses und der Isothermen bei Stickstoffphysisorption in Materialien mit zylindrischen Mesoporen. Dabei werden mit steigendem Druck mehr Adsorptivmoleküle an die Adsorbentoberfläche adsorbiert (1) und es kommt zur Ausbildung einer Monolage (2). Durch weitere Druckerhöhung erfolgt die Multilagenadsorption (3) bis zur vollständigen Füllung der Poren und einsetzender Kapillarkondensation (4). Bei Druckerniedrigung im Desorptionsprozess kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus des kondensierten Adsorptivs (5) und damit zum veränderten Verlauf des Desorptionsprozesses im Vergleich zum Adsorptionsprozess.

etc.) und der Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen können unterschiedliche Isothermen- und Hystereseformen entstehen, welche nach IUPAC [18] in sechs bzw. fünf Typen eingeteilt wurden (Abbildung 2.19 a, b).

Die reversible Typ I-Isotherme ist spezifisch für mikroporöse Materialien mit kleinen äußeren Oberflächen, wie bspw. Zeolithen oder Aktivkohlen. Schon im sehr niedrigen p/p_0 -Bereich kommt es aufgrund der starken Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen zur vollständigen Füllung der Mikroporen und Ausbildung eines Plateaus in den Isothermen, welches das erreichbare Mikroporenvolumen widerspiegelt. Die reversible Typ II-Isotherme repräsentiert die Gasadsorption an makroporösen oder nicht-porösen Materialien. Die Form resultiert aus uneingeschränkten Monolagen- und Multilagenadsorptionen bis zu hohen Relativdrücken. Der charakteristische Übergang von der Adsorption einer Monolage zur Adsorption mehrerer Schichten (Punkt B) ist in der Regel nur sehr schwer zu detektieren. Im Falle des Isothermentyps III tritt kein Punkt B bzw. keine charakteristische Bildung einer Monolage auf. Die besonders schwachen Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen haben hier eine Clustering des Adsorbates an favorisierten Oberflächenplätzen zur Folge. Dieser Typ wird nur selten

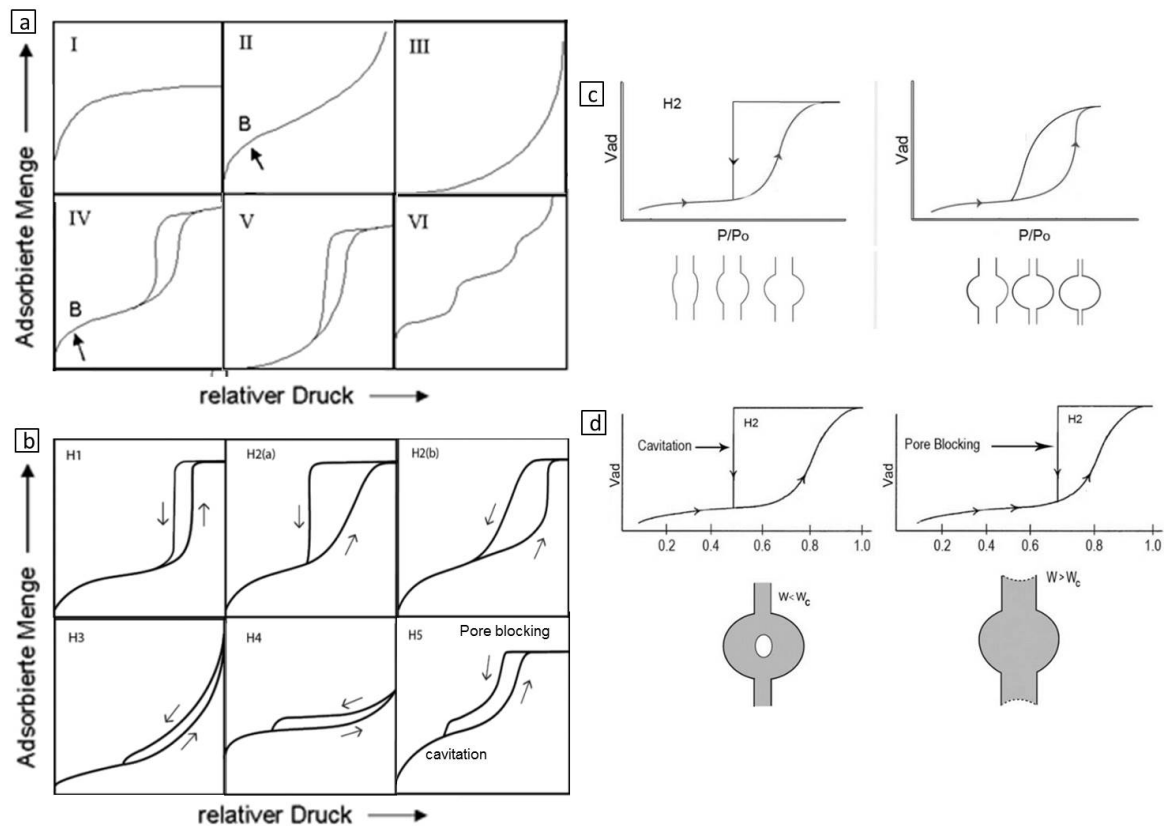


Abbildung 2.19.: Isothermen- (a) und Hysteresetypen (b) nach IUPAC (entnommen aus [18]). Schematische Darstellung der Hystereseformen bei Flaschenhalsporen mit gleich und unterschiedlich großen Poreneingängen (c). Schematische Darstellung von *pore blocking* und *cavitation* (d) und deren Auswirkung auf die Hystereseform (entnommen aus [16]).

beobachtet, z.B. bei Wasserisothermen an hydrophoben Substanzen. Isothermen des Typs V sind ebenfalls sehr selten und entsprechen der Typ III-Isotherme bei porösen Materialien. Dieser Verlauf wird vor allem bei der Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben Oberflächen beobachtet. Bei kleinen Drücken erfolgt eine geringe Adsorption an der Oberfläche. Durch das vorhandene Adsorbat wird die weitere Adsorption dann gefördert, wodurch eine deutliche Steigerung der adsorbierten Menge resultiert. Die Typ VI-Isotherme zeigt den seltenen Fall einer schrittweise verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen, nicht-porösen Oberfläche. Ein typisches Beispiel für diesen Adsorptionsverlauf ist die Adsorption von Krypton an graphitischem Ruß. Der deutlich häufiger vertretene Isothermentyp IV wird bei mesoporösen Materialien, wie vielen industriellen Adsorbentien, Kohlenstoffen oder mesoporösen Molekularsieben, beobachtet. Der erste Teil der Isotherme entspricht dem Verlauf der Typ II-Isotherme, wobei Punkt B wieder die Vervollständigung der ersten

Monolage markiert. Anschließend erfolgt die Multilagenadsorption und Kapillarkondensation in den Mesoporen, welche zur Ausbildung der Hysterese führt.

Materialien mit gleichförmigen Mesoporen in einem engen Größenbereich besitzen Hysteresen des Typs H1. Beispiele sind templatierte Silikate, wie MCM-41 oder SBA-15, einige poröse Gläser oder geordnete mesoporöse Kohlenstoffe. Materialien mit komplexeren Porenstrukturen bzw. Porennetzwerken bilden Typ H2-Hysteresen. Hierbei spielen *pore blocking*- und *cavitation*-Effekte (Kavitation: Hohlraumbildung) eine große Rolle [131]. In sogenannten Flaschenhalsporen müssen vor dem Entleeren der größeren innenliegenden Pore zunächst die Gasmoleküle im kleineren Porenhals komplett desorbieren (Abbildung 2.19 c,d). Dadurch findet die Desorption der größeren Pore bei kleineren Relativdrücken als erwartet statt und ist nun nicht mehr von der Porengröße, sondern lediglich von der Porenhalsgröße abhängig [131]. Bei Porenhälsen in einem ähnlichen Größenbereich wird daher ein steiler Abfall der Hysterese beobachtet, welches als Typ H2(a) klassifiziert ist. Weist das Adsorbent dagegen Porenhälsen mit einer breiteren Größenverteilung auf, wird ein stetiger Abfall der Hysterese nach Typ H2(b) festgestellt (Abbildung 2.19 c). Dies tritt bspw. bei einigen hydrothermal behandelten geordneten mesoporösen Silikaten auf. Ist der Porenhals allerdings schmaler als eine bestimmte kritische Weite (Abbildung 2.19 d), im Falle des Stickstoffs bei 77 K sind dies 6 nm [132], tritt *cavitation* auf. Hierbei kommt es zur spontanen Bildung und Wachstum von Gasblasen in dem metastabilen Adsorbat-Kondensat in der größeren Pore, wodurch die Pore geleert wird, während im Flaschenhals weiterhin Gasmoleküle adsorbiert sind. Der Desorptionsdruck bei auftretender *cavitation* ist daher unabhängig von der Größe des Flaschenhalses ($d < 6$ nm) und wird lediglich durch die physikalischen Eigenschaften des Fluids in der größeren Pore beeinflusst. Bei Mesoporen, die nur über Mikroporen oder kleinere Mesoporen erreichbar sind, kommt es durch *cavitation* zur vermehrten Desorption und zum Abfall der Hysterese bei einem Relativdruck von 0,42.

Typisch für die seltene Typ H3-Hysterese ist eine dem Isothermentyp II ähnliche Adsorption und eine Desorption, die bedingt durch den *cavitation*-Effekt bei $0,42 p/p_0$ schließt. Hysteresen des Typs H4 sind diesen ähnlich, wobei sich der Adsorptionsast hier aus Typ I und Typ II-Isotherme zusammensetzt. Die deutlich sichtbare Gasaufnahme im kleinen Relativdruckbereich ist auf Mikroporen zurückzuführen. Hysteresen dieses Typs werden oft bei agglomerierten Zeolithkristallen, einigen meoporösen Zeolithen und mikro-mesoporösen Kohlenstoffen festgestellt. Materialien, die verschiedene Porenstrukturen besitzen, welche sowohl offene, wie auch teilweise blockierte Mesoporen enthalten, können Typ H5-Hysteresen mit mehreren Desorptionsstufen bilden. Auch hier tritt ein scharfer Abfall der Desorptionskurve durch *cavitation* ein (Abbildung 2.19 b).

2.5.1.2. Auswertungsmethoden der Physisorption

Über verschiedene Auswerteverfahren können aus den ermittelten Physisorptionsisothermen poröse Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengrößenverteilung ermittelt werden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche hat sich die Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) etabliert [133, 134]. Die BET-Methode geht von einer Multilagenadsorption an einer homogenen Feststoffoberfläche aus, d.h. alle Adsorptionsplätze werden mit der gleichen Wahrscheinlichkeit besetzt. Jede adsorbierte Molekülschicht dient dabei als Adsorptionsplatz für neue Gasmoleküle. Das BET-Modell kann mathematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\frac{p}{(p_0 - p)n} = \frac{1}{n_m} + \frac{C - 1}{C \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.18)$$

n steht dabei für die adsorbierte Gasmenge und C ist die BET-Konstante, welche ein Maß für die Stärke der Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen darstellt. Bei Auftragung von $p/(p_0 - p)$ über p/p_0 entsteht der sogenannte BET-Plot, welcher im kleinen p/p_0 -Bereich eine lineare Funktion zeigt. Aus dieser kann über den Anstieg und den Achsenschnittpunkt die Monolagenkapazität n_m bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die meisten mesoporösen Materialien eine Linearität der BET-Gleichung im Bereich 0,05 - 0,3 p/p_0 zeigen, mikroporöse Systeme bzw. Systeme mit kleinen Mesoporen allerdings nur im Relativdruckbereich von 0,05 - 0,15 eine Linearität aufweisen. Mit Hilfe der Monolagenkapazität n_m kann über Gleichung 2.19 die spezifische Oberfläche (SSA) des Adsorbent bestimmt werden, wobei mit N_A die Avogadrokonstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und mit σ_m die molekulare Querschnittsfläche des Adsorptivs (N_2 bei 77 K: $0,162 \text{ nm}^2$) bezeichnet sind.

$$SSA = n_m \cdot N_A \cdot \sigma_m \quad (2.19)$$

Bei der Betrachtung des Porenvolumens eines Materials kann zwischen Mikro- (PV_{mikro}), Meso- (PV_{meso}) und dem Gesamtporenvolumen (PV) unterschieden werden, wobei Letzteres die Summe aus Mikro- und Mesoporenvolumen darstellt. Nach der Gurvich-Regel [133, 134] wird das Gesamtporenvolumen bei Isothermen standardmäßig beim größten gemessenen Relativdruck bestimmt (meist $p/p_0 = 0,95 - 0,99$).

Mikro- und Mesoporenvolumina können durch eine Vielzahl an Auswertungsmethoden erhalten werden.

Zur Bestimmung des Mikroporenvolumens sind die t-plot-Methode nach de Boer [135], der α_S -Plot [133] und das Dubinin-Radushkevich-Verfahren (DR) [136, 137] verbreitet. Diese klassischen Methoden beziehen molekulare Packungseffekte durch die Form und Größe der

Mikroporen allerdings nicht mit ein. Eine häufig genutzte Methode zur Bestimmung der Mesoporen ist das Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Verfahren. Da Dicken der adsorbierten Filme vor allem bei kleinen Poren stark fehlerbehaftet eingeschätzt werden, weist diese Methode bei Poren < 10 nm Fehler von 20 - 30 % auf [18]. Probleme dieser und vieler weiterer klassischer Methoden liegen zudem in der Beschreibung des thermodynamischen Zustandes und der physikalischen Eigenschaften des in den Poren adsorbierten Fluides, sowie der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbentoberfläche, welche jedoch große Einflussfaktoren auf die Adsorptions-/Desorptionsisotherme sind. Neue Auswertungsmethoden über molekulare Simulationen, wie NLDFT (*non-local density functional theory*), beinhalten die Konfiguration der adsorbierten Phase im molekularen Maßstab und sind so auf den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich anwendbar. Es konnte gezeigt werden, dass die NLDFT-Auswertung bei gewählten Modellsustanzen, wie SBA-15 oder MCM-41, deutlich realistischere Porengrößenverteilungen als die klassischen Methoden (wie BJH) liefert [16]. Bei der DFT-Auswertung wird ein Isothermenset für Messgase und Messtemperaturen unter Beachtung der Porentypen und chemischen Beschaffenheit der Adsorbentien simuliert. Durch Korrelation der so erhaltenen Messkerns mit den gemessenen Physisorptionsisothermen wird dann die Porengrößenverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich simuliert. Aus dieser kann ebenfalls das Mikro- und Mesoporenvolumen bzw. die Mikro- und Mesoporenoberfläche bestimmt werden. Für Materialien, in denen weder *pore blocking*- noch *cavitation*-Effekte auftreten, liefern NLDFT-Auswertungen aus Desorptions- und Adsorptionsast identische Porengrößenverteilungen. Tritt *pore blocking* auf, spiegelt die Desorptionsisotherme die Größe der Poreneingänge in Flaschenhalsporen wider. Aus dem Desorptionsast bestimmte Porengrößenverteilungen zeigen daher die Poreneingangsgröße, während das aus dem Adsorptionsast bestimmte Pendant die Porengröße bei Füllung der Poren, also auch die der größeren Pore in den Flaschenhalsporen, wiedergibt. Die bei *cavitation* auftretende spontane Entleerung der Poren bei Relativdrücken um $0,42 p/p_0$ kann allerdings auch durch die NLDFT-Auswertung nicht ausreichend beschrieben werden, wodurch Artefakte in der Porengrößenverteilung bei Bestimmung aus dem Desorptionsast auftreten. Es bietet sich daher an stets den Adsorptionsast für die NLDFT-Auswertung zu nutzen.

Nachteil der NLDFT-Methode ist immer noch, dass chemische und geometrische Heterogenitäten der Porenwände nicht hinreichend beachtet werden. In vielen Kohlenstoffmaterialien ist dieses Problem, durch welches Lücken-Artefakte in den Porengrößenverteilungen entstehen, hinlänglich bekannt [132]. Neuere QSDFT-Auswertungsmethoden (*quenched solid density functional theory*) beziehen Oberflächenheterogenitäten mit ein und sind daher zum jetzigen Stand der Forschung eine der genauesten Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, sowie des Mikro- und Mesoporenvolumens.

2.5.2. Infrasp-Technik

Die Charakterisierung poröser Materialien erfolgt hauptsächlich über Physisorptionsuntersuchungen mittels Stickstoff, Kohlenstoffdioxid oder Argon, welche einen hohen apparativen und zeitlichen Aufwand besitzen. Das vom Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS in Kooperation mit Rubotherm 2010 entwickelte Infrasp, welches auf dem Prinzip der optischen Kalorimetrie beruht, bietet dagegen die Möglichkeit, in sehr kurzer Messzeit von lediglich einigen Minuten die Aufnahmekapazität und spezifische Oberfläche von Materialien abzuschätzen. Neben der deutlich reduzierten Messzeit bietet die Infrasp-Technik gegenüber den herkömmlichen Physisorptionsmessungen zudem den Vorteil sehr geringer Probenmengen von nur einigen Milligramm [138, 139].

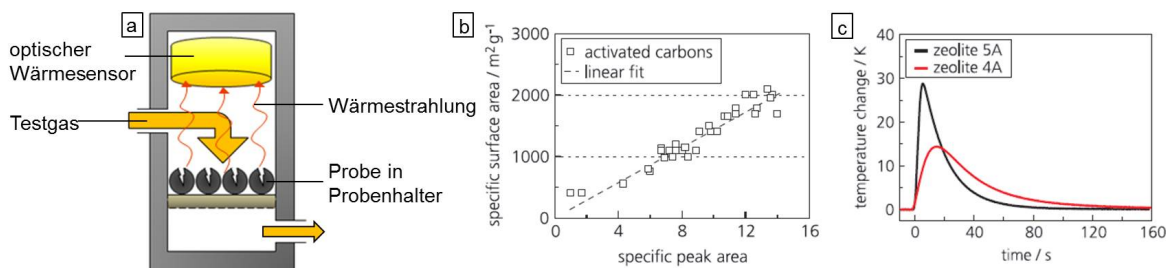


Abbildung 2.20.: Schematische Darstellung des Infrasp-Aufbaus und Messprinzips (a). Korrelation zwischen spezifischer Signalfäche und spezifischer Oberfläche von Aktivkohlen (b). Mittels Infrasp aufgenommene Temperaturabfallkurven von Zeolith 4Å und 5Å (c) (entnommen aus [140]).

Bei der Analyse wird die Probe mit dem zu untersuchenden Gas überströmt, welches auf der Oberfläche und in den Poren des Materials adsorbiert. Die entstehende Adsorptionswärme wird über einen IR-Detektor gemessen (Abbildung 2.20 a) und ist ein Maß für die aufgenommene Gasmenge bzw. Kapazität der Proben. Das Temperatursignal ist dabei von der Wärmekapazität des Materials, der Anzahl an adsorbierten Molekülen, sowie deren freiwerdender Adsorptionswärme, der Adsorptionsgeschwindigkeit und den Wärmetransporteigenschaften zwischen Probe und Detektor abhängig [138, 139]. Über die Fläche unter der thermischen Antwortkurve können Aussagen über die Adsorptionskapazität und somit qualitative Aussagen über die spezifische Oberfläche des Materials getroffen werden, während die Kurvenform die Adsorptionskinetik und Porengrößenverteilung widerspiegelt. Die quantitative Bestimmung der spezifischen Oberfläche kann allerdings nur indirekt über Korrelation der spezifischen Signalfäche mit der spezifischen Oberfläche von Referenzmaterialien erhalten werden (Abbildung 2.20 b). Dazu sind Kalibriermessungen mit Referenzmaterialien

ähnlicher chemischer und geometrischer Struktur notwendig. In Abbildung 2.20 c sind an der *n*-Butanadsorptionen an Zeolith 5Å und 4Å beispielhaft unterschiedliche Kurvenverläufe gezeigt. Aufgrund der schmälere Poreneingänge findet im Zeolith 4Å eine verlangsamte Adsorption statt, welche sich in einer breiteren Temperaturkurve äußert. Über die Messung mit verschiedenen Gasen und bei unterschiedlichen Drücken sind zudem Abschätzungen der Porengrößenverteilung durch die veränderte Zugänglichkeit der Poren im Material möglich.

Diese neuentwickelte Infrasp-Technik bietet eine zeitsparende Möglichkeit poröse Eigenschaften von Materialien, wie spezifische Oberfläche oder Porengrößenverteilung abzuschätzen und eignet sich daher vor allem für Hochdurchsatzsynthesen und Qualitätssicherung.

3. Experimentelles

Hersteller und Reinheiten aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Gase sind in Tabelle A.1 und A.2 im Anhang zu finden. Die verwendeten Holzarten und Referenzmaterialien sind in Tabelle A.3 aufgeführt.

Für alle nachfolgend beschriebenen Synthesen werden entrindete Holzmonolithe mit einem Durchmesser von ca. 1 cm und einer Länge von ca. 1,5 cm verwendet. Diese wurden bei 80 °C für mindestens 24 h getrocknet und werden im Folgenden mit „nativer Form“ beschrieben. Alle Aktivierungs-, Pyrolyse-, Calcinierungs- und Chlorierungsprozesse wurden in einem Ofen mit horizontal ausgerichtetem Quarzglasrohr durchgeführt.

3.1. Holz-CDCs über Imprägnierungsverfahren

Die Synthese von Holz-CDC-Materialien wurde nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schema durchgeführt.

Die vorbereiteten Holzmonolithe können im trockenen oder im pyrolysierten (800 °C, 3 h, 100 K/h, Ar) Zustand für die Synthese genutzt werden. Diese wurden in eine Allylpolycarbosilanlösung (SMP-10 von Starfire) für einen definierten Zeitraum getaucht und anschließend über Nacht bei 80 °C getrocknet. Nach der Trocknung erfolgte die Pyrolyse des Materials bei 800 °C im Argonstrom für 3 h (100 K/h Heizrate). Das so erhaltene Zwischenprodukt, welches ein Komposit aus Siliziumcarbid und dem Kohlegerüst des Holzes darstellt, wurde anschließend bei der gewünschten Temperatur (600 - 1000 °C) für 3 h mit 70 mL/min Cl₂ und 70 mL/min Ar behandelt. Nach der Chlorierung wurde das Material bei 600 °C mit 80 mL/min H₂ gespült um noch anhaftendes Chlorgas von der Oberfläche des Produktes zu entfernen. Das entstandene Produkt wird in der gesamten Arbeit als Holz-CDC bezeichnet. Bei der Synthese von Holz-CDC-Materialien wurde die Chlorierungstemperatur (600, 800, 1000 °C), die Imprägnierzeit (12 - 94 h), die Konzentration an SMP-10 in der Imprägnierlösung (20 - 100 Gew.-%) und die Anzahl an Imprägnierstufen variiert. Zur Veränderung der Konzentration der Polycarbosilanlösung wurde diese mit verschiedenen Masseanteilen an *n*-Heptan verdünnt. Der Imprägnierzyklus mit Pyrolyse wurde bis zu zweimal wiederholt,

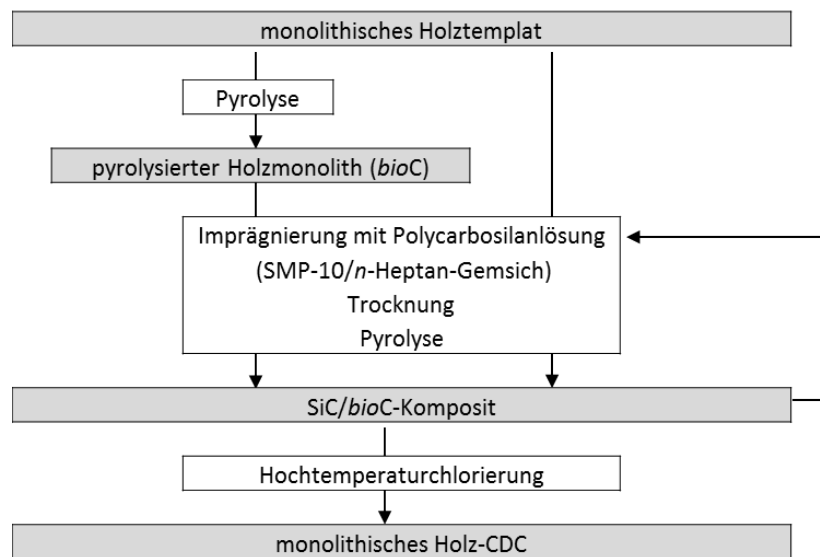


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Herstellung von Holz-CDC-Materialien aus monolithischen Holztemplaten.

wobei das *bioC*/SiC-Komposit erneut in die Imprägnierlösung getaucht und anschließend getrocknet und pyrolysiert wurde.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Holzart und des Porensystems durch die Verwendung von Laubhölzern wie Birken-, Buchen-, Eichen-, Balsa- und Walnussholz und von Nadelhölzern wie Fichten- und Kiefernholz auf die Eigenschaften der Holz-CDC-Materialien untersucht.

3.2. Synthese von aktivierten Holz-CDCs

Zur Synthese von aktivierten Holz-CDC-Materialien wurden ausschließlich Birken-, Fichten-, Balsa-, Buchen- und Eichenholzmonolithe verwendet. Diese wurden sowohl physikalisch als auch chemisch aktiviert.

Physikalische Aktivierung

Zur Aktivierung mit Wasserdampf wurden die getrockneten Holzmonolithe mit 300 K/h unter Argonstrom auf 450 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden die Holzproben für 1,5 h mit einem wasserdampfgesättigten Argonstrom behandelt. Anschließend wurden die Proben im Argonstrom mit 300 K/h auf 900 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 5 h mit Wasserdampf behandelt. Das Abkühlen der Proben fand im Argonstrom statt.

Die Proben wurden mit verschiedenen Wasserdampfsättigungskonzentrationen des Argonstromes behandelt. Dazu wurde der Argonstrom durch entionisiertes Wasser bei 25 °C, 50 °C und

80 °C geleitet. Die Sättigungskonzentration ρ kann über die Magnusformel (Gleichung 3.1) und die Gleichung zur Wasserdampfsättigung (Gleichung 3.2) berechnet werden, wobei ϑ die Temperatur in °C, T die Temperatur in K, e_{sat} den Sättigungsdampfdruck in Pa und R_D die Gaskonstante von Wasserdampf (461,51 J/kg/K) bezeichnet. Die berechneten Werte sind in Tabelle 3.1 zu finden.

$$e_{\text{sat}} = 611,2 \cdot e^{\frac{17,69 \cdot \vartheta}{243,12 + \vartheta}} \quad (3.1)$$

$$\rho = \frac{e_{\text{sat}}}{R_D \cdot T} \quad (3.2)$$

Die entstandenen wasserdampfaktivierten Hölzer werden im Folgenden mit der Holzart, H₂O und der Temperatur des Wassers gekennzeichnet. Zum Beispiel wird ein mit Wasserdampf behandeltes Birkenholz, bei dem die Sättigung des Wasserdampfes mit 50 °C warmen Wasser festgelegt wurde, mit BirkeH₂O50 gekennzeichnet.

Tabelle 3.1.: Sättigungsdampfdruck und Sättigungskonzentration bei 25, 50 und 80 °C Wassertemperatur.

Temperatur [°C]	Sättigungsdampfdruck e_{sat} [kPa]	Sättigungskonzentration ρ [g/m ³]
25	3,16	23,0
50	12,34	82,8
80	47,95	290,7

Die Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid wurde mit bereits pyrolysierten Holzmonolithen (800 °C, 3 h, 100 K/h, Ar) durchgeführt. Diese wurden mit 450 K/h im Argonstrom auf die gewünschte Aktivierungstemperatur erhitzt und bei dieser für 2 h mit CO₂ behandelt. Das Abkühlen der Proben fand im Argonstrom statt. Die Aktivierungstemperatur wurde dabei zwischen 850 und 950 °C variiert.

Die entstandenen CO₂ Hölzer werden im Folgenden mit der Holzart, CO₂ und der Aktivierungstemperatur gekennzeichnet. Ein bei 900 °C mit CO₂ aktiviertes Birkenholz wird daher mit BirkeCO₂900 gekennzeichnet.

Chemische Aktivierung

Die genutzten Birkenholzmonolithe wurden mit Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Kaliumhydroxid behandelt. Buchen-, Fichten- und Balsamonolithe wurden ausschließlich mit Salzsäure behandelt.

Die Birkenhölzer wurden bei Raumtemperatur, 60 °C oder 80 °C in 2 oder 4 molarer Salzsäure (40 mL pro g Holz) gegeben und 12 bis 72 h vorsichtig gerührt. Monolithe anderer Holzarten wurden bei 80 °C mit 2 mol/L Salzsäure für 24 Stunden behandelt.

Die Phosphorsäurebehandlung wurde mit 0,99 g_{H₃PO₄}/g_{Holz} mit 50 %-iger H₃PO₄ für 24 h bei Raumtemperatur durchgeführt.

Birkenholzmonolithe wurden mit 2 mol/L oder 10 mol/L Salpetersäure für 2 Stunden bei Raumtemperatur und 80 °C behandelt.

Anschließend wurden alle säureaktivierten Proben bis zu einem neutralen pH-Wert mit entionisiertem Wasser gewaschen.

Zur Behandlung mit KOH wurden die Holzmonolithe mit verschiedenen KOH-Lösungen versetzt und anschließend über Nacht bei 110 °C getrocknet. Einige der Monolithe wurden bei 700 °C für 2 h unter Argon pyrolysiert, wobei die monolithische Form der Proben zerstört wurde. Die unpyrolysierten Proben wurden mit verdünnter Salzsäure und Wasser pH-neutral und Cl⁻-frei gewaschen. In Anlehnung an die in der Literatur verbreiteten KOH-Behandlungen [75, 85, 86, 88, 89] wurden 1 bis 3 g_{KOH}/g_{Holz} mit 3,5 mol/L, 7 mol/L und 22 mol/L KOH-Lösungen eingestellt und bei 60 °C oder Raumtemperatur für 2 oder 24 Stunden behandelt.

Die Synthese von aktivierten Holz-CDC-Materialien erfolgte nach dem bereits in Kapitel 3.1 beschriebenen und in Abbildung 3.1 dargestellten Schema. Es wurden sowohl die physikalisch, wie auch die chemisch aktivierten Holzmonolithe mit reinem oder 60 Gew.-% SMP-10 für 24 h versetzt, anschließend getrocknet, bei 800 °C pyrolysiert und chloriert. Alle bioC/SiC-Komposite werden mit der Kennzeichnung für das aktivierte Holz und „-SiC“ versehen. Die entstandenen aktivierten Holz-CDCs werden ebenfalls mit dem Kürzel für das aktivierte Holz versehen und anschließend mit „-CDC“. Abschließend ist die Konzentration der SMP-10-Lösung bei der Synthese angegeben. Somit wird beispielsweise ein bei 900 °C mit CO₂ aktiviertes Birken-CDC, hergestellt mit 60 Gew.-% SMP-10-Lösung als BirkeCO₂900-CDC60 gekennzeichnet.

3.3. Lösungsmittelaustausch von Nadelhölzern

Zur Untersuchung des Tüpfelverschlusses wurden an Fichtenholz verschiedene Lösungsmittelaustausche durchgeführt. Dabei war besonders darauf zu achten, dass frisches Holz verwendet wurde. Es wurden daher innerhalb von 24 Stunden Holzäste vom Baum geschnitten, entrindet, in Probengröße von ca. 1,5 cm Länge gesägt und mit Lösungsmittel behandelt. Die Holzmonolithe wurden dazu über Soxhlet-Extraktion mit Aceton oder Ethanol für 24 Stunden behandelt und anschließend das Lösungsmittel getauscht. Die Extraktion

wurde noch zweimal wiederholt. Die Proben wurden dann im Ofen bei 80 °C über Nacht getrocknet. Einige der getrockneten Monolithe wurden anschließend bei 800 °C für 3 Stunden unter Argon pyrolysiert. Zur Synthese von Holz-CDCs wurden pyrolysierte und getrocknete Holzmonolithe mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung in *n*-Heptan für 24 h imprägniert und anschließend bei 80 °C über Nacht getrocknet. Nach der Pyrolyse der imprägnierten Proben bei 800 °C wurde die Chlorierung bei 800 °C und nachfolgende Hydrierung, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, durchgeführt.

3.4. Synthese von CDC-Stäbchen mittels Holztemplaten

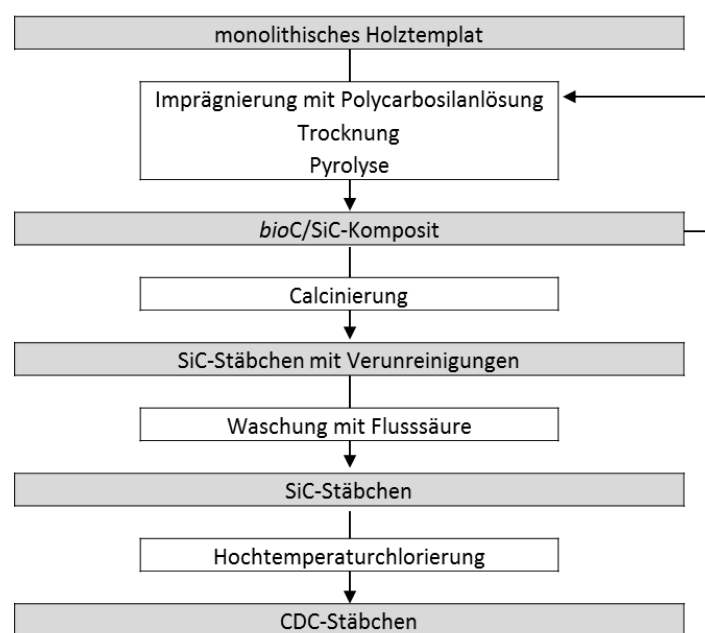


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Herstellung von HolzCDC-Stäbchen aus monolithischen Holztemplaten.

Die vorbereiteten getrockneten Holzmonolithe von Birken-, Balsa- und Fichtenholz wurden für sieben Tage mit einer Allylpolycarbosilanlösung (SMP-10 von Starfire) getränkt und anschließend über Nacht bei 80 °C getrocknet. Nach der Trocknung erfolgte die Pyrolyse des Materials bei 800 °C im Argonstrom für 3 h (100 K/h Heizrate). Dieser Imprägnierschritt konnte mit dem *bioC/SiC*-Monolith mehrfach wiederholt werden. Der Komposit wurde bei 600 °C für 3 h (100 K/h) mittels Luft calciniert und anschließend mittels Flusssäure (HF:EtOH = 1:2) gereinigt. Abschließend erfolgte die Chlorierung des Materials bei 800 °C

für 3 h mit 70 ml/min Cl_2 und 70 ml/min Ar und die H_2 -Behandlung bei 600 °C. Die so synthetisierten Kohlenstoffstäbchenstrukturen werden im Folgenden mit „CDC-Stäbchen“ und der genutzten Holzart benannt.

Zur Untersuchung der einzelnen Syntheseschritte wurden Birken-CDC-Stäbchen über verschiedene Synthesewege hergestellt. Dazu wurden Birkenholzmonolithe mit Polycarbosilanlösung für sieben Tage imprägniert und pyrolysiert. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt, bevor die *bioC/SiC*-Komposite calciniert wurden. Anschließend wurde das Material (ohne zusätzlichen HF-Waschvorgang) chloriert. Teile dieser CDC-Stäbchen wurden im Anschluss mit Flusssäure gewaschen.

3.5. Charakterisierung der synthetisierten Proben

Während der Synthese der Holz-CDC-Materialien wird flüssiges Polycarbosilan in die Holzproben infiltriert. Die prozentuale Massezunahme bei diesem Prozessschritt, welche zum Vergleich der einzelnen Synthesen herangezogen wird, entspricht dem Quotienten aus infiltrierter Menge (Differenz der Masse nach und vor der Imprägnierung) bezogen auf die Ausgangsmasse des Templates. (Gleichung 3.3).

$$\Delta m = \frac{m_{\text{bioC/SiC}} - m_{\text{Holztemplat}}}{m_{\text{Holztemplat}}} \quad (3.3)$$

Die in dieser Arbeit angegebenen Makroporengrößen der Materialien stellen einen Mittelwert aus den über Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen bestimmten Größen der Makroporen dar. An ausgewählten Proben wurden Quecksilberporosimetriemessungen durchgeführt. Die so ermittelten Makroporengrößen sind in guter Übereinstimmung mit den über REM bestimmten Größen. Über die Dichte pyrolysierter Holzmonolithe und die Skelettdichte von Kohlenstoff (2,00 g/cm³ [3]) kann das Makroporenvolumen der synthetisierten Holz-CDCs und der Template nach Ferodov et al. [141] und Babkin et al. [142] abgeschätzt werden. Die so bestimmten Werte weisen nur geringe Abweichungen von den mittels Quecksilberporosimetrie bestimmten Makroporenvolumina auf (5 %), und können daher zur Charakterisierung der Materialien herangezogen werden.

Quecksilberporosimetriemessungen

Das Makroporenvolumen, sowie die Größenverteilung der Makroporen und größeren Mesoporen (> 20 nm) wurde mittels Quecksilberporosimetrie am Gerät Pascal 140/440 porosimeter der Firma Thermo Fisher Scientific bestimmt. Dazu wurde die Washburn-Gleichung bei einem Kontaktwinkel von 140° und einer Oberflächenspannung von 480 ergs genutzt.

Physisorptionsmessungen

Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen wurden am Quadrasorb und am Autosorb 1C der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (SSA) erfolgte nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) im Bereich von 0,05 bis 0,2 p/p_0 . Das Gesamtporenvolumen (bestehend aus Mikro- und Mesoporenvolumen) wurde bei einem p/p_0 von 0,99 bestimmt. Zur besseren Abgrenzung vom Makroporenvolumen wird im Folgenden der in der BET-Auswertung übliche Begriff des Gesamtporenvolumens durch Nanoporenvolumen ersetzt. Die Porengrößenverteilung wurde mittels *Quenched Solid Density Functional Theory* (QSDFT) für Schlitz- und Zylinderporen am Adsorptionsast bestimmt. Angegebene Mikroporenanteile wurden über das Verhältnis von kumulativem Porenvolumen bis zu einer Porengröße von 2 nm und dem Gesamtporenvolumen (bestimmt bei 0,99 p/p_0) ermittelt. Argonuntersuchungen bei 87 K und Stickstoffuntersuchungen bei 87 K wurden am Autosorb 1C der Firma Quantachrome mit Hilfe eines Kryostaten durchgeführt. An diesem Gerät wurden ebenfalls Kohlenstoffdioxidphysisorptionsuntersuchungen bei 273 K durchgeführt. Die Porengrößenverteilung wurde mittels *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) für Schlitz- und Zylinderporen am Adsorptionsast bestimmt.

Untersuchungen zur Adsorptionskinetik wurden am BeISORP HP der Firma Quantachrome mit Stickstoff durchgeführt. Die Messzeit zur Bestimmung der Ad- und Desorptionspunkte konnten hier auf bis zu 10 000 s verlängert werden.

Wasserphysisorptionsisothermen wurden am Hydrosorb der Firma Quantachrome bei 25 °C aufgenommen.

Vor allen Physisorptionsuntersuchungen wurden die Proben im Vakuum bei 150 °C für mindestens 24 h vorbehandelt, um noch adsorbierte Stoffe von der Oberfläche der Proben zu entfernen. Für die Messungen am Quadrasorb-Gerät wurden ca. 50 mg Probe, am Autosorb und Hydrosorb ca. 15 mg Probe und am BeISORP HP ca. 200 mg Probe verwendet.

Thermische Antwortmessungen/Infrasorp-Technik

Thermische Antwortmessungen wurden am Einport-Infrasorp, hergestellt durch das Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden und Rubotherm, mit Kohlenstoffdioxid, Ethan und n-Butan bei 25 °C durchgeführt. Als Spülgas diente Stickstoff. Dabei wurden ca. 5 mg Probe in der Probenkammer bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (70 - 320 ml/min) vermessen. Zur Entfernung etwaiger adsorbierter Stoffe wurden die Proben vor Messbeginn im Gerät für 15 min mit Stickstoff gespült. Anschließend erfolgte die Adsorptionsphase für 90 s mit Testgas und die Desorptionsphase für 2 min mit Spülgas. Der beschriebene Ad-/Desorptionszyklus wurde dreimal wiederholt. Dabei wiesen alle Ad- bzw. Desorptionssignale eines Materials bei einer Strömungsgeschwindigkeit ähnliche Kur-

venverläufe und Flächen unter den Kurven auf, sodass der Mittelwert aller Messungen zur Auswertung genutzt wurde.

Rasterelektronenmikroskopie und Elektronendispersive Röntgenanalyse

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) wurden am Gerät Zeiss DSM982 der Firma Carl Zeiss und SU3020 der Firma Hitachi mit einer Beschleunigungsspannung von 4 kV aufgenommen. Die elektronendispersive Röntgenanalyse (EDX) erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV an beiden Geräten. In dieser Arbeit angegebene Messwerte ergeben sich jeweils als Mittelwert von 5 bis 10 verschiedenen Messungen. Zur Untersuchung der Proben am Rasterelektronenmikroskop wurden diese auf ein Kohlenstoffgrid aufgetragen und mit Gold gesputtert.

Bei der EDX-Analyse der mittels Holz-Templaten hergestellten CDC-Stäbchen wurde ein fehlerhafter Kohlenstoffanteil durch Simultanmessung des Kohlenstoffgrids festgestellt. Daraufhin wurden alle CDC-Stäbchen und deren Vorstufen für die Untersuchungen auf ein mit Silberleitpaste bedecktes Kohlenstoffgrid aufgebracht. EDX-Mapping-Aufnahmen zeigten, dass der Fehler durch das Kohlegrid damit auf unter 1 % verringert werden konnte.

Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden am Gerät STA 409CD der Firma Netzsch durchgeführt. Dabei wurde das Verhalten der Proben bei einer Heizrate von 5 K/min in Argon oder in Luft bis 1000 °C untersucht.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden in der Bragg-Brentano-Geometrie am X'Pert Pro der Firma PANalytical mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung durchgeführt.

Elementaranalyse

Mittels Elementaranalyse wurde der Kohlenstoffgehalt am C200 der Firma LECO und Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt einzelner CDCs und Zwischenstufen am TCH600 der Firma LECO bestimmt.

Böhm-Titration

Über Böhm-Titration können saure Oberflächengruppen identifiziert werden. Alle untersuchten Proben wurden in drei unterschiedlichen Ansätzen mit 0,05 mol/L NaOH, 0,05 mol/L Na_2CO_3 und 0,05 mol/L NaHCO_3 behandelt. Alle Lösungen wurden frisch hergestellt und

wie von Goertzen et al. [143] beschrieben für 2 h mit Argon entlüftet. Es wurden 5 mg zu untersuchende Probe mit 1 mL basischer Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die feste Probe über einen Spritzenfilter entfernt. Zum Vergleich wurden alle drei basischen Lösungen ohne Feststoffproben identisch behandelt. Anschließend wurden alle Proben mit 5 mL HCl (0,05 mol/L) versetzt und mit NaOH rücktitriert. Eine Konzentrationsänderung der Stammlösungen durch Filtration oder das 24-stündige Rühren und damit einem möglichen CO₂-Eintritt, konnte nicht detektiert werden. Konzentrationsänderungen der mit Feststoffen versetzten Lösungen sind demnach auf Wechselwirkungen zwischen diesen zurückzuführen und können spezifischen sauren Funktionalitäten zugeordnet werden [14].

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopische Analysen wurden am Gerät Vertex 70 der Firma Bruker im DRIFT-Modus von 4000 bis 400 cm⁻¹ im Transmissionsmodus mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und 32 Scans durchgeführt. Dazu wurden ca. 2 mg der Probe mit 100 mg Kaliumbromid fein gemörsernt und in den Probenhalter überführt. Als *Blank* diente reines Kaliumbromid. Xylan, Cellulose und Lignin dienten als Referenzmaterialien.

Ramanspektroskopie

Ramanmessungen wurden am Gerät RM-2000 Raman Mikroskop der Firma Renishaw bei 532 nm Anregungswellenlänge mit einem GEM532 Laser der Firma Laser Quantum durchgeführt. Dabei wurde dem Signal bei 1600 cm⁻¹ die G₁-, bei 1630 cm⁻¹ die G₂-, bei 1340 cm⁻¹ die D₁- und bei 1180 cm⁻¹ die D₂-Bande zugeordnet.

3.6. Elektrochemische Untersuchung in einer Lithium-Schwefel-Batterie

Präparation der Elektroden

Für die Kathoden in Lithium-Schwefel-Batterien wurden Kohlenstoff-Schwefel-Komposite benötigt. Durch vorsichtiges Mörsern wurde das Kohlematerial mit dem Schwefel vermischt. Anschließend wurde der Schwefel über Schmelzinfiltration bei 155 °C für 12 h unter Luft in die Kohlenstoffmatrix eingebracht. Es wurde eine Birken-CDC-Probe, synthetisiert durch einmalige Imprägnierung mit 60 Gew.-%-iger Polycarbosilanlösung (Birke(P)-CDC60), und eine wasserdampfaktivierte Birken-CDC-Probe (BirkeH₂O50-CDC100) verwendet. Entsprechend

dem unterschiedlichen Porenvolumen beider Holz-CDC-Materialien wurde das Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis auf 1:0,29 für Birke(P)-CDC60 und 1:0,40 für BirkeH₂O50-CDC100 eingestellt.

Die C/S-Komposite wurden mit Kohlenstoffnanoröhren als leitfähigem Additiv und Polytetrafluorethylenbinder in einem Masseverhältnis von 85 : 12 : 3 gemischt. Die Kathoden wurden aus dieser Mischung durch ein lösungsmittelfreies Roll-Press-Verfahren, beschrieben durch Thieme et al. [144], präpariert. Es ergaben sich so Materialbeladungen für die kreisrunden gestanzten Elektroden (Durchmesser 12 mm) von 2 - 3 mg_{Schwefel}/cm².

Elektrochemische Charakterisierung

Lithium-Schwefel-Halbzellen wurden in einer argongefüllten Glovebox (MBRaun, < 0,1 ppm O₂, < 0,1 ppm H₂O) durch Stapelung der C/S-Komposit-Kathode (Arbeitselektrode), einem porösen Polypropylen Separator (Celgard 2500) und elementarem Lithium (MIT Corp., Mess- und Referenzelektrode) mit 6,8 µl/mg_{Schwefel} Elektrolyt in CR2016 Knopfzellen hergestellt. Als Elektrolyt wurde eine 1:1-Mischung (bezogen auf das Volumen) von 1 mol/L LiTFSI und 0,25 mol/L Dimethoxyethan/1,3-Dioxolan verwendet. Ratentests wurden bei verschiedenen Entladeraten von C/10 // C/10; C/5 // C/5; C/2 // C/5; 1 C // C/5; 2 C // C/5; 5 C // C/5 (Entladung // Ladung) mit 1 C = 1672 mA/g_{Schwefel} bei Raumtemperatur mit einem BASYTEC CTS Zell-Test-System durchgeführt. Bei zunehmender Polarisierung wurde die typische Zellspannung von 1,8 - 2,6 V vs. Li/Li⁺ auf 1,6 - 2,6 V vs. Li/Li⁺ bei Entladeraten von C/2 und auf 1,4 - 2,6 V vs. Li/Li⁺ bei hohen Entladeraten von 1C und 2C, sowie auf 1,2 - 2,6 V vs. Li/Li⁺ bei 5C erniedrigt.

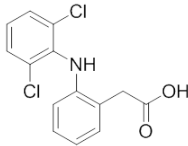
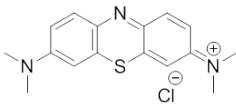
3.7. Untersuchungen zur Adsorptionskapazität

Zur Untersuchung der Adsorptionskapazität der synthetisierten holztemplatierten CDC-Materialien für Quecksilberionen wurden 25 mg Kohle mit 25 mL Quecksilber(II)chloridlösung versetzt und bei Raumtemperatur mit 500 rpm gerührt. Die Startkonzentration der Lösung variierte zwischen 100 und 500 mg/L. Als Referenzmaterial wurde Hydrffin P800 (Donau Carbon) untersucht.

Die Bestimmung der Quecksilberkonzentration erfolgte photometrisch nach Ramakrishna et al. [145]. Dazu wurden max. 5 µg Hg²⁺-Ionen (5-50 µL Probelösung) mit 1000 µL Kaliumiodid-Phthalat-Puffer (40 g/L, m(KI):m(K-Phthalat) = 1:1) versetzt. Anschließend wurden 1000 µL Rhodamin 6G-Lösung (50 mg/L) zugegeben und mit entionisiertem Wasser auf 5000 µL aufgefüllt. Durch Komplexbildung bildet sich dabei aus dem [HgI₄]²⁻-Komplex und Rhodamin 6G ein farbiger Komplex, welcher bei 575 nm sein Absorptionsmaximum

besitzt. Die Quantifizierung des Quecksilbergehaltes kann daher bei 528 nm durch Abnahme des Absorptionsmaximums von Rhodamin 6G oder bei 575 nm erfolgen (Abbildung A.3). Bei der Kalibrierung konnte beobachtet werden, dass die Einstellung des Quecksilber-Iod-Gleichgewichtes Zeit benötigt und dass der photometrisch interessante Rhodamin 6G-HgI₄-Komplex zeitinstabil ist (Abbildung A.4). Deswegen wurden für alle Untersuchungen die Hg²⁺-Lösung mit der KI-Phthalat-Lösung versetzt und eine Stunde stehen gelassen. Anschließend erfolgte die Zugabe von Rhodamin 6G und Wasser und die sofortige spektroskopische Untersuchung der Lösung. Die Messungen wurden am UV-1650PC spectrometer der Firma Shimadzu durchgeführt. Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit der Materialien durch Desorption in Wasser und erneute Adsorption wurden ebenfalls durchgeführt. Zur Untersuchung der Adsorption von Diclofenac wurden verschiedene holztemplatierte CDC-Materialien und Hydriffin P800 (als Referenz) untersucht. Dazu wurden 50 mg Kohle pro Liter Diclofenac-Lösung (20 - 80 mg/L) bei Raumtemperatur bei 500 rpm gerührt. Die Quantifizierung des Diclofenacs erfolgte photometrisch bei 277 nm. Wichtige strukturelle Daten des Adsorptivs sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2.: Strukturelle Daten und Adsorptionsmaximum von Diclofenac und Methyleneblau.

Substanz	Struktur	molare Masse [g/mol]	Länge [nm]	Breite [nm]	Tiefe [nm]	Absorptions- maximum [nm]
Diclofenac [146]		296,1	1,13	0,91	0,45	277
Methyleneblau [110]		284,3	1,43	0,61	0,40	667

Die Adsorption von Methyleneblau (MB) wurde an Kaliumhydroxid-, Salz- und Phosphorsäure aktivierten Holz-CDCs und Holz-CDC-Stäbchen untersucht. Als Referenzmaterialien dienten CMK-3, Hydriffin P800 und Printex (Degussa). 10 mg aller Materialien wurden mit 10 mL 0,2 g/L Methyleneblaulösungen versetzt. Zur Bestimmung der Adsorptionskinetik wurden in definierten Zeitabständen Proben entnommen. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration erfolgte nach vier Tagen. Weitere Untersuchungen wurden mit 5 mg Kohlematerial und 15 mL 0,2 g/L MB-Lösung durchgeführt. Hier wurde lediglich die Gleichgewichtskonzentration nach vier Tagen bestimmt. Zur Untersuchung der Reversibilität des

Adsorptionsprozesses wurden ausgewählte Kohlen mit den Lösungsmitteln Wasser, Ethanol, Essigsäure, *n*-Heptan und Isopropanol für eine Stunde bzw. 24 Stunden behandelt. Anschließend erfolgte ein weiterer Adsorptionsprozess mit den gleichen MB/Kohle-Verhältnis wie im ersten Adsorptionsschritt.

Zur Charakterisierung der Adsorptionsprozesse wurde die Adsorptionskapazität q , welche sich aus der Konzentrationsänderung während des Adsorptionsprozesses nach Gleichung 3.4 berechnet, verwendet. Hierbei beschreibt c_0 die Ausgangskonzentration, c_t die Konzentration zum Zeitpunkt t (bei c_e handelt es sich somit um die Konzentration am Gleichgewichtspunkt (Equilibrium)), V das Volumen der Adsorptionslösung und w die Menge an Adsorbent [147].

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{w} \quad (3.4)$$

4. Auswertung und Diskussion

4.1. Synthese von Holz-CDCs

Durch die Kombination von Holztemplat und CDC-Verfahren ist es möglich, Materialien mit den anatomischen Besonderheiten des biologischen Materials und zusätzlichen porösen Eigenschaften zu synthetisieren. Die Synthese von Holz-CDC-Materialien erfolgt in einem Zwei-Stufen-Prozess über eine carbidische Zwischenstufe aus getrocknetem oder pyrolysiertem Holz. Dabei sind die porösen Eigenschaften des Holz-CDC-Materials abhängig von den gewählten Imprägnierungs- und Chlorierungsparametern sowie von der gewählten Holzart.

4.1.1. Untersuchungen zum Syntheseverlauf und zur Wirtschaftlichkeit

Holz stellt aufgrund seines chemischen Aufbaus und seines ausgeprägten Makroporensystems einen vielversprechenden Rohstoff für poröse Kohlematerialien dar. Die chemische Analyse von Birkenholz, als Laubholzvertreter, und Fichtenholz, als Nadelholzvertreter, erfolgte über IR-Spektroskopie. Diese wurden mit Spektren der drei Hauptkomponenten, den linearen, in Fibrillen angeordneten Celluloseketten, den verzweigten Hemicellulosen und dem dreidimensional vernetzten, aromatischen Lignin, verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Hierbei muss erwähnt werden, dass es sich bei Cellulose, Lignin und Hemicellulose um käuflich erworbene Stoffe handelt, die aufgrund ihrer Extraktion aus verschiedenen Hölzern und deren Aufarbeitung chemisch verändert im Vergleich zum nativen Holz vorliegen, wodurch es zu kleineren Unterschieden in den IR-Spektren kommen kann. Eine genaue Auflistung und Zuordnung der IR-Signale ist im Anhang (Tabelle A.4) zu finden. Die Holzkomponenten zeichnen sich durch Alken-, Ester-, Keton-, Alkohol- und aromatische Gruppen aus, erkennbar beispielsweise über das Signal bei $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, welches der OH-Schwingung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und im Holz adsorbiertem Wasser zugeordnet werden kann, oder den Signalen bei 2910 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} , welche auf Valenz- und Deformationsschwingungen der CH- und CH_2 -Gruppen

zurückzuführen sind. Unterschiede treten vor allem im Bereich von $1730 - 900 \text{ cm}^{-1}$ auf. Pyranose C-O-C-Schwingungen bei 1155 cm^{-1} und CH-Deformationsschwingungen bei $1390 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ sind dabei nur bei den polysaccharidischen Komponenten zu beobachten, während die Valenz- und Deformationsschwingungen der Guaiacyleinheiten, aromatische Deformationsschwingungen und $\text{CH}_3\text{-O}$ -Schwingungen bei $1270 - 1230$, $1470 - 1460$ und $1085 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ nur im Ligninspektrum auftreten. Birken- und Fichtenholz setzen sich aus Schwingungen aller drei Komponenten zusammen, wobei leichte Verschiebungen auftreten, die durch intermolekulare Wechselwirkungen der Holzbestandteile und die nur bedingte Vergleichbarkeit mit den vermessenen, käuflich erworbenen Holzkomponenten erklärbar sind. Auffällig beim Vergleich der zwei Holzproben ist der Bereich zwischen 1330 und 1230 cm^{-1} , in welchem bei Fichte im Vergleich zur Birke keine ausgeprägten Schwingungen beobachtet werden. Birkenholz ist, wie der Großteil der Laubhölzer, aus Guaiacyl-Syringyl-Ligninen aufgebaut, wodurch charakteristische Schwingungsbanden der Syringylkerne im Bereich von $1330 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ entstehen. Im Fichtenholz als typischer Nadelholzvertreter treten diese Schwingungen nicht auf, da dessen Lignin fast ausschließlich aus Guaiacyleinheiten aufgebaut ist.

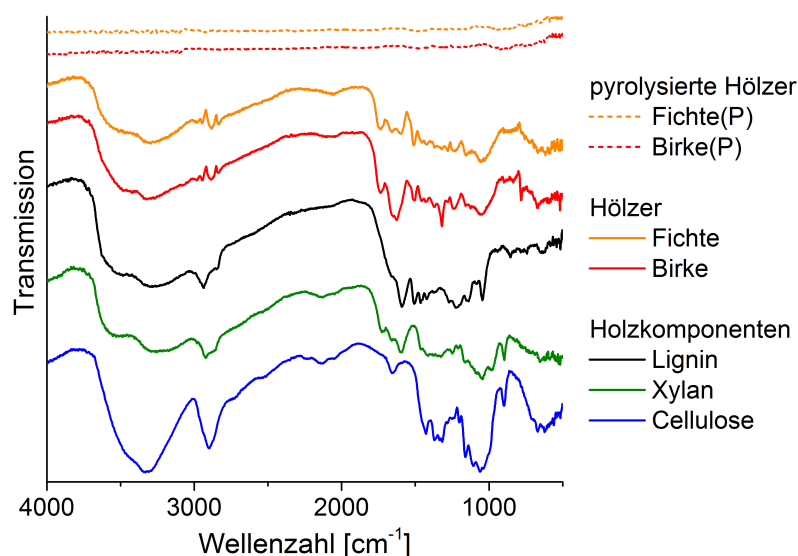


Abbildung 4.1.: IR-Spektren der Holzkomponenten Lignin, Xylan (Hemicellulose) und Cellulose, sowie Fichten- und Birkenholz in nativer und pyrolysierten Form.

Holz ist ein Werkstoff, der einfach in verschiedenste Formen gebracht werden kann. Für die in dieser Arbeit synthetisierten Kohlenstoffmaterialien wurden die Hölzer nach der Trocknung in zylindrische Formkörper bzw. Monolithe mit einem Durchmesser von ca. 15 mm und einer Länge von ca. 10 mm gesägt und anschließend entrindet. Durch die

Entfernung von Wassermolekülen aus den Interfibrillarräumen der Cellulosefibrillen schrumpft das Holz bei dessen Trocknung. Eine zusätzliche deutlich stärker ausgeprägte Schrumpfung um 21 % in der Länge und 48 % im Durchmesser tritt durch die Pyrolyse des Holzes auf. Die bevorzugte Schrumpfung in radialer Richtung ist auf die longitudinal ausgerichtete Zellstruktur zurückzuführen. Bei der kontrollierten Pyrolyse unter Inertatmosphäre wird der Holzmonolith in Kohlenstoff überführt, wobei die spezifische makroporige Zellstruktur vollständig erhalten bleibt und nur eine Schrumpfung eintritt. Das thermische Verhalten von Holz kann, wie die chemischen Eigenschaften, auf die drei Holzhauptkomponenten zurückgeführt werden. Mittels TGA, dargestellt in Abbildung 4.2, wurde deren thermisches Verhalten untersucht.

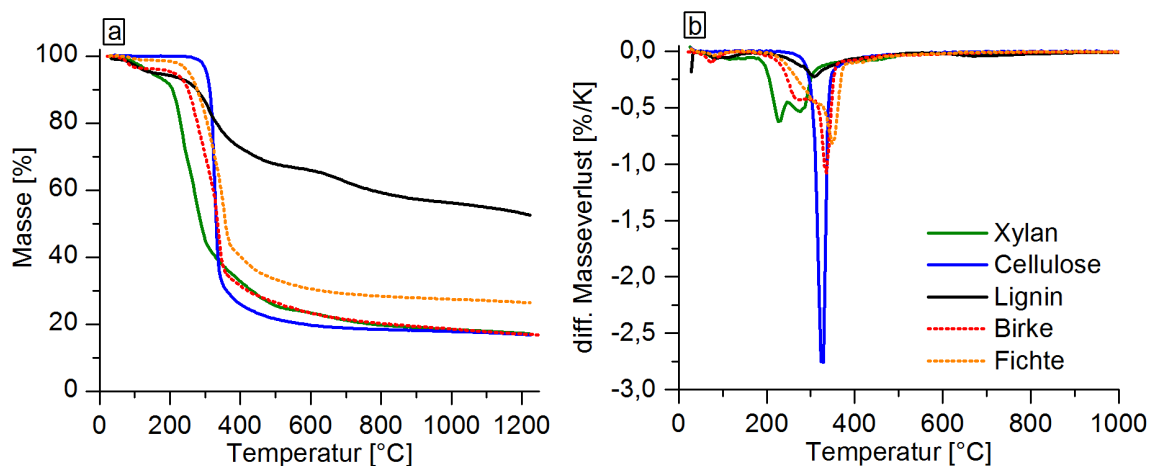


Abbildung 4.2.: Thermogravimetrische Untersuchungen unter Argon an Xylan, Cellulose, Lignin, Birke und Fichte. Verlauf des Masseverlustes (a) und differentielle Masseverlust-Kurven (b).

In den Zellen eingelagertes Wasser wird bei Temperaturen unter 200 °C desorbiert. Strukturelle und chemische Unterschiede der einzelnen Holzkomponenten bedingen deren unterschiedliches thermisches Verhalten. Hemicellulose wird in einem Temperaturbereich von 220 - 310 °C zersetzt. Dabei beginnen ab 200 °C die Pyranoseringe und glykosidischen Bindungen zu brechen, wodurch es zur Auflösung der Molekülstruktur kommt [24, 148]. Bei höheren Temperaturen, ca. 275 - 300 °C kommt es zur Dehydratisierung und Spaltung der Fragmente. Die Kondensation ungesättigter Produkte führt zur Bildung des Kohlerückstandes und der flüchtigen Komponenten wie C_xH_y , CO, CO_2 und flüchtigen heterocyclischen Verbindungen [24, 149]. Aufgrund der vielen Seitenketten, welche leichter vom Hauptstrang entfernt werden können, und der unterschiedlichen thermischen Stabilität der Monomere (Xylose, Galactose, Mannose und Glucose) findet die Zersetzung der Hemicellulose in einem recht breiten Temperaturbereich statt und variiert stark zwischen verschiedenen Holzarten.

ten [24, 71]. Cellulose wird erst ab einer Temperatur von ca. 320 °C zersetzt. Diese deutlich höhere Zersetzungstemperatur der Cellulose kann auf deren Struktur zurückgeführt werden. Hemicellulose weist eine amorphe Struktur aus verschiedenen Polysacchariden mit geringerem Polymerisationsgrad und mit vielen Seitenketten auf. Die langen unverzweigten Polymerketten der Cellulose weisen dagegen eine gute Ordnung und starke inter- und intramolekulare Wechselwirkungen auf, welche zur höheren thermischen Stabilität der Verbindung führen. Im Gegensatz zu Hemicellulose ist Cellulose sehr einheitlich ausschließlich aus β -D-Glucose aufgebaut, wodurch es zur Zersetzung in einem sehr schmalen Temperaturbereich kommt, wobei zuerst die amorphen Bereiche der Cellulose zersetzt werden. Erst bei Temperaturen über 300 °C werden auch Kettenspaltreaktionen im kristallinen Bereich beobachtet [148]. Durch Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen werden die Zuckereinheiten der Cellulose in flüchtige Produkte und einen Kohlerückstand zersetzt [150]. Lignin weist aufgrund seiner chemischen Struktur ein zu den polysaccharidischen Komponenten verändertes thermisches Verhalten auf. Durch die hochverzweigten aromatischen Ringe und die starken Bindungsunterschiede zeigt es eine Zersetzung über den gesamten Temperaturbereich. Die aromatischen Komponenten weisen dabei eine hohe thermische Stabilität auf und führen zu einem hohen Kohlerückstand.

Die Holzarten Fichte und Birke besitzen ein ähnliches Verhalten in der thermogravimetrischen Analyse. Beide zeigen einen Masseverlust bei ca. 260 - 310 °C und 330 - 350 °C, der auf die Zersetzung der Hemicellulose bzw. der Cellulose zurückzuführen ist. Beide Temperatursignale sind dabei zu höheren Temperaturen als bei den Reinkomponenten verschoben, welches als „additiver Effekt“ [26] bezeichnet wird. Hierbei schützt die Cellulosestruktur die Hemicellulose vor der eindringenden Wärme und verlangsamt den Stofftransport, wodurch es zur Zersetzung der Komponente erst bei höheren Temperaturen kommt. Ähnlich verhält es sich mit Lignin und Cellulose. Fichtenholz zeigt nach einer Temperaturbehandlung von 1200 °C eine höhere Restmasse als Birkenholz, was auf den höheren Ligninanteil der Fichte zurückzuführen ist (Tabelle 2.1).

Anhand der TGA-Ergebnisse kann bei der Pyrolyse bei 800 °C von der vollständigen Zersetzung der Cellulose und Hemicellulose sowie der nahezu vollständigen Zersetzung des Lignins unter Bildung des Kohlenstoffmonoliths ausgegangen werden. EDX-Analysen zeigen einen Kohlenstoffgehalt von über 99 %. In den IR-Spektren (Abbildung 4.1) von pyrolysiertem Birken- und Fichtenholz sind zudem keine charakteristischen Signale erkennbar, was die vollständige Zersetzung der Holzbestandteile bestätigt. REM-Aufnahmen zeigen, dass die Zellstruktur anders als die chemische Struktur beim Pyrolyseprozess intakt bleibt.

Diese pyrolysierten Kohlenstoffmonolithe werden ebenso wie die nativen Holzmonolithe für die Synthese von Holz-CDC-Materialien eingesetzt (Abbildung 4.3). Dazu werden die Monolithe

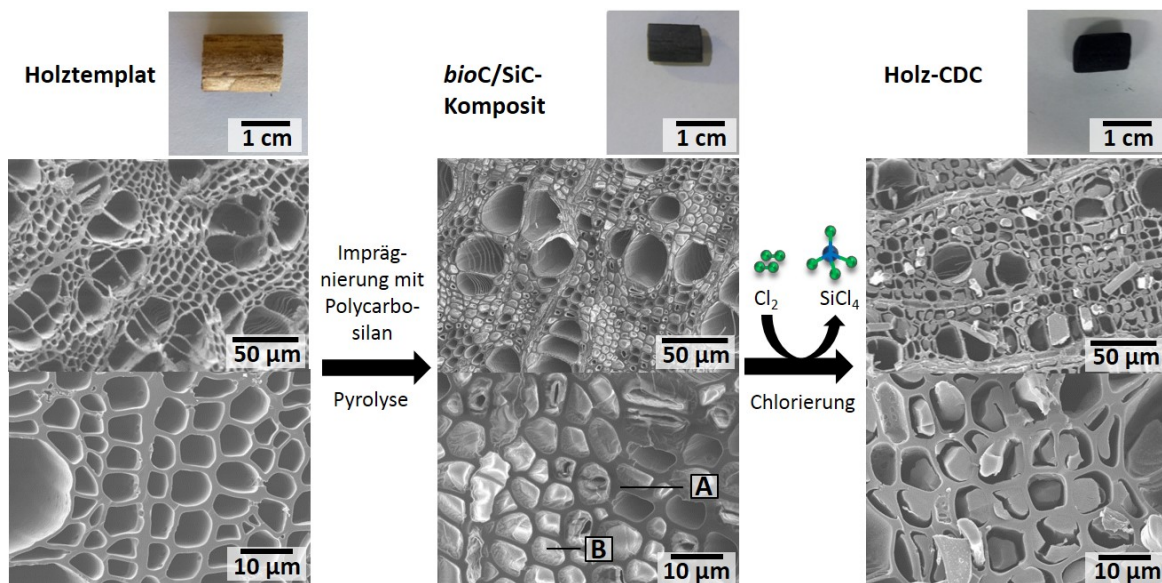


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung des Syntheseverlaufs: Das verwendete Holztemplat wird mit einer Polycarbosilanlösung imprägniert und anschließend pyrolysiert. Beim entstandenen *bioC*/SiC-Komposit ist die mit Siliziumcarbid gefüllte Holzstruktur deutlich erkennbar. Anhand von EDX-Untersuchungen wurde die Zusammensetzung von Punkt A mit 17,2 Gew.-% Si und 82,6 Gew.-% C und Punkt B mit 61,4 Gew.-% Si und 37,8 Gew.-% C bestimmt (Restanteile Sauerstoff enthalten). Anschließend wird das Kompositmaterial bei erhöhter Temperatur chloriert, wobei das in der Struktur enthaltene Siliziumcarbid zu Siliziumtetrachlorid und carbidabgeleitetem Kohlenstoff (CDC) reagiert und damit das finale Holz-CDC-Material gebildet wird. Über alle Syntheseschritte bleibt die monolithische Form des Templates erhalten.

mit flüssiger Polycarbosilanlösung imprägniert. Dabei hängt die Menge an infiltriertem Polycarbosilan stark von der Imprägnierzeit, der Konzentration der Polycarbosilanlösung, der Anzahl an Imprägnierstufen und der Holzart ab. Auf diesen Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt 4.1.2 näher eingegangen. Bei der Imprägnierung mit dem Siliziumcarbid-Präkursor kommt es zu keiner äußerlichen Veränderung des Monolithen, die durch Imprägnierung hervorgerufene Massezunahme ist daher lediglich auf in das Holz eingelagertes und nicht äußerlich am Holzmonolith abgeschiedenes Polycarbosilan zurückzuführen.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 zeigen das durch Imprägnierung und anschließende Pyrolyse erhaltene Komposit aus *bioC* (vom Holz) und SiC. Mittels XRD-Messungen wurde der amorphe Charakter des Siliziumcarbides nachgewiesen (Abbildung 4.4 a). Bei einer Imprägnierung eines pyrolysierten Birkenmonolithes mit 60 Gew.-%-iger Polycarbosilanlösung wird eine Massezunahme von 56 % erreicht, was einem SiC-Gehalt von 36 % entspricht.

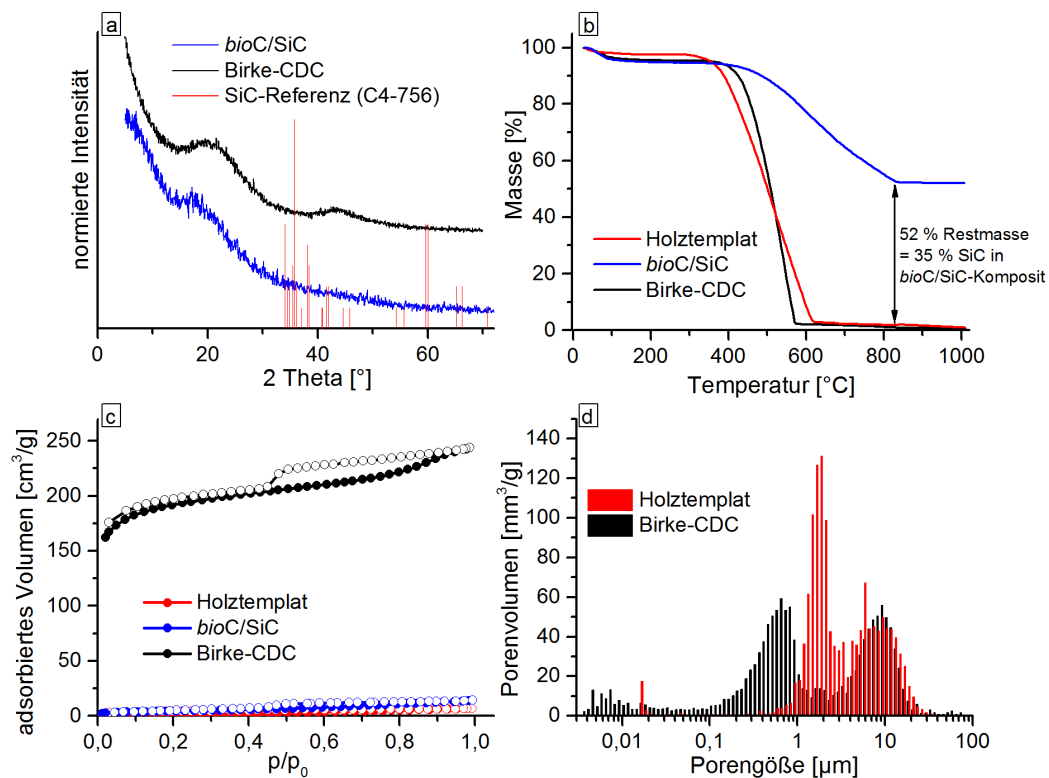


Abbildung 4.4.: Röntgenpulverdiffraktogramm (a) eines *bioC/SiC*-Komposits und Birken-CDCs. Thermogravimetrische Analyse (b) eines Birkenholztemplates, *bioC/SiC*-Komposits und Birke-CDC unter Luft. Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen (c) (77 K) an Birken-CDC, dessen pyrolysiertem Templat und *bioC/SiC*-Zwischenstufe. Porengrößenverteilung (d) im Makro- und Mesoporenbereich (> 10 nm) bestimmt aus Quecksilberporosimetriemessungen an pyrolysiertem Birkenholz und Birken-CDC.

Dies ist vergleichbar mit dem über TGA-Messungen an Luft (Abbildung 4.4 b) bestimmten SiC-Gehalt von 35 %, was die quantitative Umsetzung des Polycarbosilanes in Siliziumcarbid bestätigt. EDX-Messungen der Zellwand (A) und der in den Zellen befindlichen Füllung (B) des *bioC/SiC*-Komposits zeigen, dass sich in den Zellen nahezu reines Siliziumcarbid (61,4 Gew.-% Si, 37,8 Gew.-% C) befindet, während die Zellwände aus 82,6 Gew.-% C und 17,6 Gew.-% Si bestehen, was einem SiC-Anteil von 25 Gew.-% entspricht. Die makroporöse Holzstruktur bleibt erhalten und es sind teilweise und komplett gefüllte Zellen, sowie leere Zellen zu beobachten. Die großen Gefäßzellen sind hauptsächlich ungefüllt, während Librifasern und Holzstrahlzellen sowohl gefüllt als auch ungefüllt vorliegen. Die Füllung des Zelllumens in einer Holzzelle ist ein schnell ablaufender Prozess, während der Flüssigkeitstransport zwischen benachbarten Zellen limitiert ist und über zwei Wege stattfinden kann [151]: durch (1) die Zellwände oder (2) die Tüpfel.

- (1) Aufgrund der großen Wandigkeiten ist nur ein eingeschränkter Stofftransport durch die Zellwände möglich.
- (2) Flüssigkeitstransport durch die Tüpfel ist infolge der deutlich dünneren und aufgrund von Poren permeablen Tüpfelmembran stark bevorzugt.

Da Durchgangswege zu einzelnen Zellen verschlossen sind, wird in Holz keine geradlinige sondern zick-zack-förmige Bewegung der Flüssigkeit beobachtet [27, 151]. Die Anzahl und Art der Tüpfel sowie die Dicke der Tüpfelmembran ist stark von dem Zelltyp und dessen Lage (z.B. im Früh- oder Spätholz) abhängig. Diese strukturellen Besonderheiten sind die Hauptursache für die ungleichmäßige Füllung der Holzstruktur. In REM-Aufnahmen sind mit SiC gefüllte Tüpfel sichtbar (Abbildung 4.5 b). Zur weiteren Untersuchung dieses Phänomens wurden *bioC*/SiC-Komposite von Fichtenholz hergestellt und anschließend die Holzmatrix mittels Calcinierung entfernt. Es verblieben Negativabdrücke der Holzzellen, die eine stäbchenförmige Struktur aufwiesen (Abbildung 4.5 c - e). Auf diesen sind knopfförmige Strukturen als Abdruck der Tüpfel sichtbar, welche den Transport des Polycarbosilans durch die Tüpfel der Zellwände nachweisen. Diesen Vorgang bestätigten auch andere Arbeitsgruppen wie z.B. Rosenthal et al. [151] mit ihren Untersuchungen zum Eindringen von kolloidalen Siliziumdioxidnanopartikeln in Fichtenholz. Neben dem Flüssigkeitstransport über die Tüpfel ist auch ein Transport durch die Zellwand denkbar. Das Eindringen von Polycarbosilan in die Holzwand bestätigen EDX-Untersuchungen des *bioC*/SiC-Komposits (Abbildung 4.3) mit in die Zellwand eingelagertem Silizium. Da die Zellwandzusammensetzung in einer Holzart nicht variiert, wäre eine homogene Füllung aller Zellen die Folge. Durch die auftretende heterogene Füllung der Holzstruktur stellt sich der Transport über das Tüpfelsystem als bevorzugt heraus, wie dies bereits in anderen Arbeiten [151, 152] gezeigt wurde.

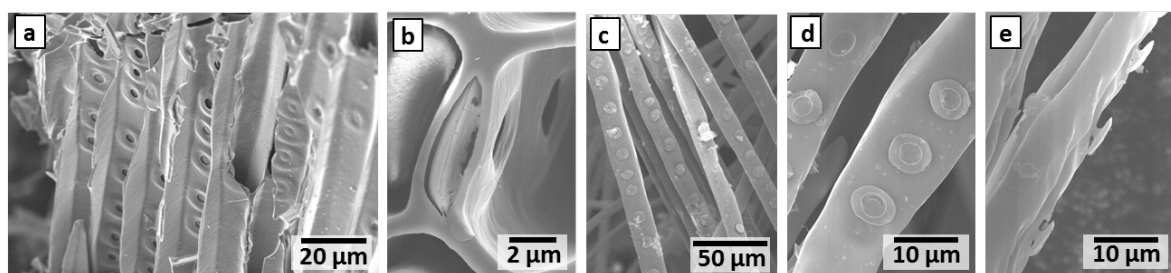


Abbildung 4.5.: Fichtenholztracheiden mit geschlossenen und offenen Hoftüpfeln (a). Mit Siliziumcarbid gefüllter Hoftüpfel (b). Stäbchenförmige Replikastrukturen der Holztracheiden mit knopfförmigen Ausstülpungen (c - e). Diese entstanden durch die Imprägnierung der Holzstruktur mit Polycarbosilan, Pyrolyse und anschließender Entfernung des Holztemplates durch Calcinierung. Die knopfförmigen Ausstülpungen entsprechen dabei einem Negativ der Tüpfelstruktur.

Das finale Holz-CDC-Material wird über Hochtemperaturbehandlung des *bioC*/SiC-Komposits mit Chlorgas erhalten. Dabei reagiert das Siliziumcarbid mit Chlor zu Kohlenstoff und Siliziumtetrachlorid (Gleichung 2.16), welches das Material verlässt. Die monolithische Form bleibt beim Chlorierungs-, wie auch beim vorangegangenen Pyrolyseschritt intakt (Abbildung 4.3). TGA-Untersuchungen (Abbildung 4.4 b) zeigten eine vollständige Verbrennung des Holz-CDC-Materials an Luft, was die quantitative Entfernung des Siliziums aus der Struktur nachweist. EDX-Messungen bestätigen mit $> 99 \%$ Kohlenstoff diese Annahme. Lediglich minimale Verunreinigungen von Chlor und Sauerstoff werden identifiziert. Die geringen Chloranteile ($< 1 \%$) weisen auf eine erfolgreiche Wasserstoffbehandlung der Holz-CDC-Materialien hin, sodass nahezu die gesamte Kohleoberfläche von adsorbiertem Chlor gereinigt werden konnte. Portet et al. [106] zeigten in ihren Untersuchungen, dass diese Reinigung essentiell für das Erreichen hoher spezifischer Oberflächen ist. Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche und Porosität über den Syntheseprozess wurde mittels Stickstoffphysisorption untersucht (Abbildung 4.4 c). Holz zeigt sowohl im nativen, wie auch im pyrolysierten Zustand aufgrund seiner makroporösen Struktur nur eine sehr geringe Stickstoffadsorption bei 77 K. Auch das *bioC*/SiC-Komposit nimmt nahezu keinen Stickstoff auf, da das eingebrachte Siliziumcarbid, wie das Holztemplat keine Mikro- oder Mesoporen besitzt. Das finale Holz-CDC-Material weist dagegen abhängig von den genutzten Syntheseparametern und der Holzart spezifische Oberflächen von $300 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumen von $0,20 - 0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ und Typ I- oder Typ IV-Isothermen auf. Die sehr gute Reproduzierbarkeit dieser Synthese wurde anhand von fünf unabhängig synthetisierten Proben nachgewiesen (Abbildung A.5). Durch die Chlorierung des Materials und die damit einhergehende Entfernung der Siliziumatome kommt es zur Bildung von Mikroporen erkennbar am steilen Anstieg der Stickstoffadsorption im kleinen p/p_0 -Bereich. Die ausgebildete Typ H4-Hysterese zeigt das komplexe Vorhandensein von Mikro- und Mesoporen an [16], welche durch die Wechselwirkung der Holzmatrix mit dem Polycarbosilan entstanden sind. Das Kohlenstoffgerüst des Holzes mit den longitudinal ausgerichteten, makroporösen Hohlräumen bleibt wie die makroskopische monolithische Form im Holz-CDC-Material vollständig erhalten (Abbildung 4.3). Über Quecksilberporosimetriemessungen wurde ein Makroporenvolumen von $1,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt. Die in Abbildung 4.4 d dargestellte Porengrößenverteilung zeigt, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.3, dabei deutlich die Verkleinerung der Librifaser- und Holzstrahlzellen durch die Einlagerung von CDC-Material in diese Zellen. Die größeren Gefäße dagegen werden kaum durch den Prozess verändert.

Über diesen zweistufigen Prozess aus Imprägnierung von Holzformkörpern mit einem flüssigen Siliziumcarbid-Präkursor und anschließender Chlorierung ist es möglich, reine Kohlenstoffmonolithe mit einem hierarchischen Porensystem aus Makro- und Mikro-/Mesoporen zu bilden. In Hinblick auf technische Anwendungen, in denen Formkörper aufgrund ihrer besseren

Tabelle 4.1.: Gegenüberstellung der Synthesen und Templatkosten von DUT-86, Poly-HIPE-CDC und Holz-CDC, sowie deren poröse Eigenschaften.

	DUT-86 [4]	Poly-HIPE-CDC (DUT-38) [5]	Holz-CDC
Templat	synthetisches Templat		Biotemplat
	Silikapartikel	Mikroemulsion	Holz
Templatkosten [†] [US\$/g]	2,5	250	0,0086
Syntheszeit	5 Tage	3 Tage	— [*]
Templatentfernung	HF	Soxhlet	— [*]
CDC-Material			
Preis [†] [EUR/g]	45,55	75,80	1,15
Poren/-größe	Mikro- & Mesoporen (20 - 40 nm)	Mikro- & Meso- (15 - 40 nm) & Makroporen (bis 2 μ m, ungeordnet)	Mikro- & Meso- (2 - 20 nm) & Makroporen (0,5 - 5 μ m, geordnet)
SSA [m ² /g]	bis 2400	bis 2300	bis 1200

[†] Zur Kostenabschätzung wurden die von Hoffmann et al. [4] und Oschatz et al. [5] bzw. Frind et al. [153] vorgestellten Synthesevorschriften genutzt und die Marktwerte vom 20.11.2015 herangezogen.

^{*} Das Holztemplat kann ohne Vorbehandlung eingesetzt werden und muss nicht aus dem CDC entfernt werden, wodurch sowohl eine aufwendige Synthese wie auch Templatentfernung entfallen.

Handhabbarkeit und des geringeren Druckverlustes bevorzugt genutzt werden, stellt dieses Verfahren gegenüber herkömmlichen Pulversynthesen einen bedeutenden Fortschritt dar. Neben der Einsparung eines Formulierungsschrittes bei dem meist Additive, wie Vernetzer und Stabilisatoren, zum Einsatz kommen, bietet Holz als Rohstoff zusätzliche Vorteile gegenüber synthetischen Templaten mit denen üblicherweise Meso- oder Makroporen in die CDC-Matrix eingebracht werden. In Tabelle 4.1 sind die Templat- und Synthesekosten, sowie der synthetische Aufwand für ein mikro-/meso-/makroporöses Poly-HIPE-CDC (DUT-38) [5], das mikro-/mesoporöse DUT-86 [4] und Holz-CDC-Materialien gegenübergestellt. Bei DUT-86 handelt es sich um ein über Harttemplatverfahren hergestelltes CDC-Material, bei dem die Mesoporengröße über die Größe der kugelförmigen Siliziumoxidtemplate eingestellt wird. Bei diesem Material ist eine fünftägige Synthese des Silikatemplates und deren anschließende Entfernung mittels giftiger Flusssäurewäsche notwendig. Bei Emulsionsverfahren wie z.B. bei PolyHIPE-CDC kann zwar auf eine HF-Behandlung verzichtet werden, andererseits werden hier sehr kostenintensive Edukte verwendet und viele Aufarbeitungs-/Syntheseschritte, wie die Bildung der Emulsion, Soxhlet-Extraktion und Trocknung, sind nötig. Aufgrund des hohen synthetischen, finanziellen und materiellen Aufwandes sind daher nur Synthesen im kleinen Maßstab möglich, welche den breiten Einsatz in verschiedenen, vor allem großtechni-

schen Anwendungsfeldern stark limitieren. Dem gegenüber stehen Biotemplate, wie Holz, welche sich durch ihre hohe Verfügbarkeit, ihre Nachhaltigkeit und ihre geringen Kosten, die gegenüber den genannten synthetischen Templatbeispielen bis zu 3000-fach geringer sind, auszeichnen. Zudem kann auf Abfallprodukte der Holzindustrie, wie bspw. Äste, zurückgegriffen werden, was die Kosten weiter senkt und die Abholzung nicht weiter vorantreibt. Die Verwendung von Holz ist demnach nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht, aufgrund seines ausgeprägten Transportsystems, sondern auch aus ökonomischer und nachhaltiger Sicht ein vielversprechender Ansatz zur Synthese hierarchischer Kohlenstoffmaterialien.

4.1.2. Variation von Syntheseparametern

Die porösen Eigenschaften der Holz-CDC Materialien können über verschiedene Syntheseparameter eingestellt werden. Bei der Untersuchung wurde besonderes Augenmerk auf die Variation der Imprägnierparameter gelegt. Des Weiteren wurde der Einfluss der Chlorierungstemperatur und der Porenstruktur/Eigenschaften verschiedener Holzarten untersucht.

4.1.2.1. Einfluss der Imprägnierparameter

Die in den Holzmonolithen über Imprägnierung eingebrachte Menge an CDC-Material stellt eine der wichtigsten Einflussgrößen auf die porösen Eigenschaften des Holz-CDC-Materials dar. Dieser Gehalt kann über die Konzentration an Polycarbosilan in der Imprägnierlösung, die Imprägnierzeit und die Anzahl an Imprägnierschritten variiert werden. Untersuchungen zeigten, dass die Menge an Polycarbosilanlösung keinen Einfluss auf die Eigenschaften der Holz-CDCs hat, solange der Holzmonolith bei der Imprägnierung komplett mit Lösung bedeckt ist (Abbildung A.6). Es wurde daher wirtschaftlich und nachhaltig gearbeitet und stets die minimale Menge Polycarbosilan verwendet. Zur Untersuchung der Imprägnierparameter wurde pyrolysiertes Birkenholz als Templat ausgewählt und die Chlorierung bei 800 °C durchgeführt.

Durch eine Erhöhung der Polycarbosilankonzentration wurde in gleicher Imprägnierzeit eine größere Menge an Material in den Holzmonolithen eingebracht. Bei Konzentrationserhöhung von 20 auf 100 % konnte dabei die Menge an Siliziumcarbid im *bioC*/SiC-Intermediat von 16 % auf 60 % gesteigert werden, welches einer Massezunahme im Vergleich zum pyrolysierten Holz von 19 auf 147 % entspricht. In den in Abbildung 4.6 a, b dargestellten REM-Aufnahmen ist die größere Menge an eingelagertem Material in den Holz-CDCs deutlich sichtbar. Hierbei wird eine heterogene Füllung über die gesamte Holzstruktur beobachtet. Es liegen ungefüllte Gefäßzellen sowie ungefüllte und teilweise gefüllte Libriformfasern vor.

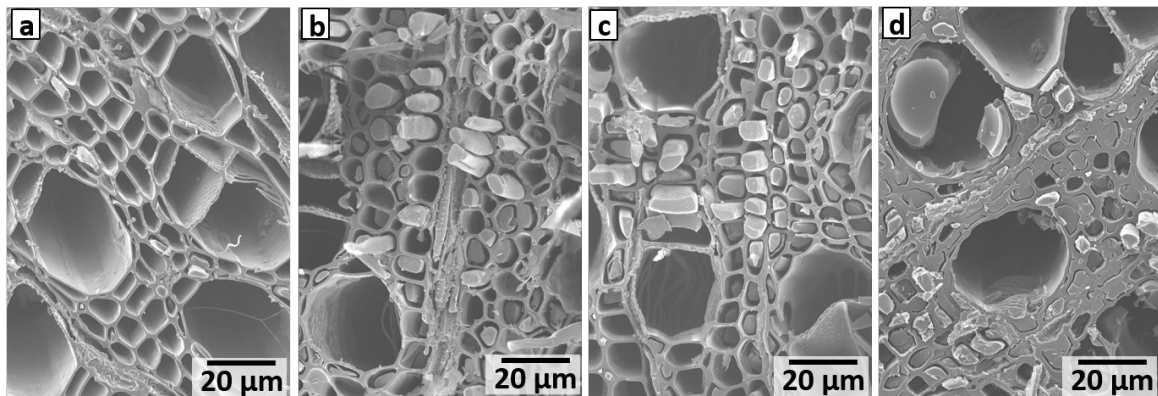


Abbildung 4.6.: REM-Aufnahmen von Birken-CDCs, synthetisiert durch einmalige Imprägnierung mit 20 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 24 h (a), mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 24 h (b) und mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 96 h (c), sowie durch dreimalige Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 24 h (d).

Durch das eingebrachte CDC-Material werden die Makroporen der Holzstruktur verengt, wodurch eine leichte Abnahme des Makroporenvolumens von 1,3 auf 1,2 cm³/g eintritt. Dabei zeigen Quecksilberporosimetriemessungen (Abbildung 4.7), dass die Holzporen zu Mesoporen und kleineren Makroporen verengt werden.

Mit steigender Polycarbosilankonzentration ist daher eine Zunahme der Hysterese in den Stickstoffphysisorptionsisothermen (Abbildung 4.8) zu beobachten, was einem zunehmenden

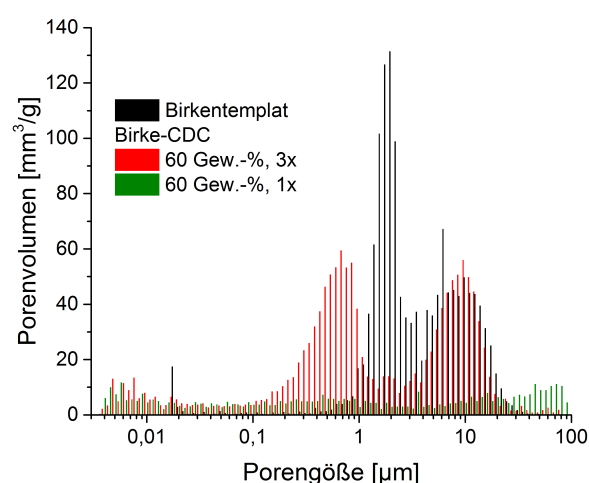


Abbildung 4.7.: Durch Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung für pyrolysiertes Birkentemplat und Birken-CDC synthetisiert mittels einmaliger oder dreifacher Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung.

Tabelle 4.2.: Massezunahme, spezifische Oberfläche, Mikroporenvolumen, Nanoporenvolumen und Mikroporenanteil von Birken-CDC-Materialien, imprägniert mit unterschiedlichen Konzentrationen Polycarbosilan für 24 h.

Polycarbosilan-konzentration [Gew.-%]	Masse-zunahme [%]	SSA [m ² /g]	Mikroporen-volumen [cm ³ /g]	Nanoporen-volumen [cm ³ /g]	Mikroporen-anteil [†] [%]
20	19	445	0,18	0,20	90
40	47	605	0,23	0,32	76
60	56	640	0,24	0,35	71
80	80	680	0,25	0,34	67
100	147	940	0,29	0,55	58

[†] Angegebene Mikroporenanteile wurden über das Verhältnis von kumulativem Porenvolumen bis zu einer Porengröße von 2 nm und dem Gesamtporenvolumen der Stickstoffphysisorption (77 K, bestimmt bei 0,99 p/p₀) ermittelt.

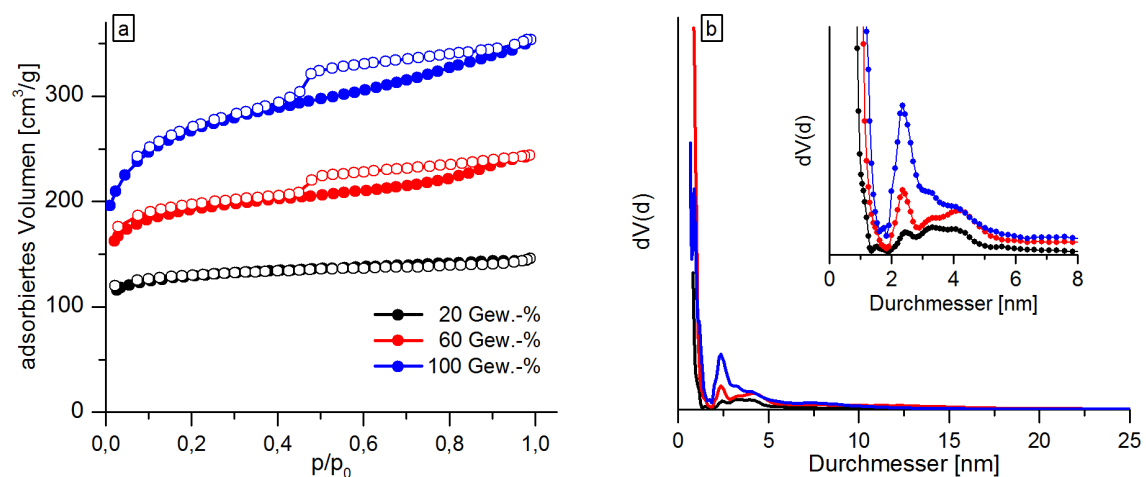


Abbildung 4.8.: Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 77 K (a) und Porengrößenverteilung (b) von Birken-CDCs synthetisiert mit Polycarbosilanlösungen unterschiedlicher Konzentrationen für jeweils 24 Stunden.

Mesoporenanteil entspricht. Dabei steigt nicht nur der Anteil, sondern auch die Größenverteilung der Mesoporen verändert sich, wobei prozentual mehr kleinere Mesoporen im Bereich von 2 bis 3 nm gebildet werden. Der Anteil von Mesoporen größer als 5 nm ist in allen Holz-CDCs sehr gering. Alle Materialien zeigen neben den kleinen Mesoporen sehr hohe Mikroporenanteile von 58 bis 90 %, wobei 20 - 70 % der Mikroporen im Ultramikrobereich, also < 0,7 nm, liegen. Da die eingebrachte CDC-Menge maßgeblich für die über Stickstoff-

physisorption ermittelte spezifische Oberfläche des Materials verantwortlich ist, kann mit steigender Polycarbosilankonzentration und damit einhergehenden steigendem CDC-Gehalt auch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Materials festgestellt werden. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration, Massezunahme und spezifischer Oberfläche identifiziert werden. Mit Birke als Ausgangsmaterial sind spezifische Oberflächen von bis zu $940 \text{ m}^2/\text{g}$ und Nanoporenvolumina von bis zu $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ möglich (Tabelle 4.2). Damit wurden vergleichbare spezifische Oberflächen zu anderen bio-inspirierten CDC-Materialien, wie bspw. zu von Kormann et al. [111] hergestellten SiC-CDC-Fasern mit SSA von bis zu $700 \text{ m}^2/\text{g}$, erzielt.

Neben der Polycarbosilankonzentration stellt die Imprägnierzeit eine wichtige Prozessgröße dar. Um deren Einfluss genauer zu charakterisieren, wurden pyrolysierte Birkenholzmonolithe mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 12 bis 96 Stunden imprägniert. Hierbei werden mit verlängerter Imprägnierzeit höhere Massezunahmen von 39 bis 99 % beobachtet, was darauf schließen lässt, dass bei kurzen Imprägnierzeiten keine Gleichgewichtssituationen zwischen Imprägnierlösung und Holztemplat entstehen. Dies ist ein deutliches Indiz für eine Diffusionslimitierung des Polycarbosilans in der Holzstruktur. Der Flüssigkeitstransport zwischen benachbarten Holzzellen erfolgt vorrangig über Tüpfel und ist stark limitiert (siehe Kapitel 4.1.1). Eine längere Imprägnierzeit ermöglicht daher die Imprägnierung auch schlecht zugänglicher Poren bzw. Poren mit wenig Tüpfeln, was sich in einer deutlich höheren Menge an infiltriertem Material und einer homogenen Füllung der Holzstruktur widerspiegelt (Ab-

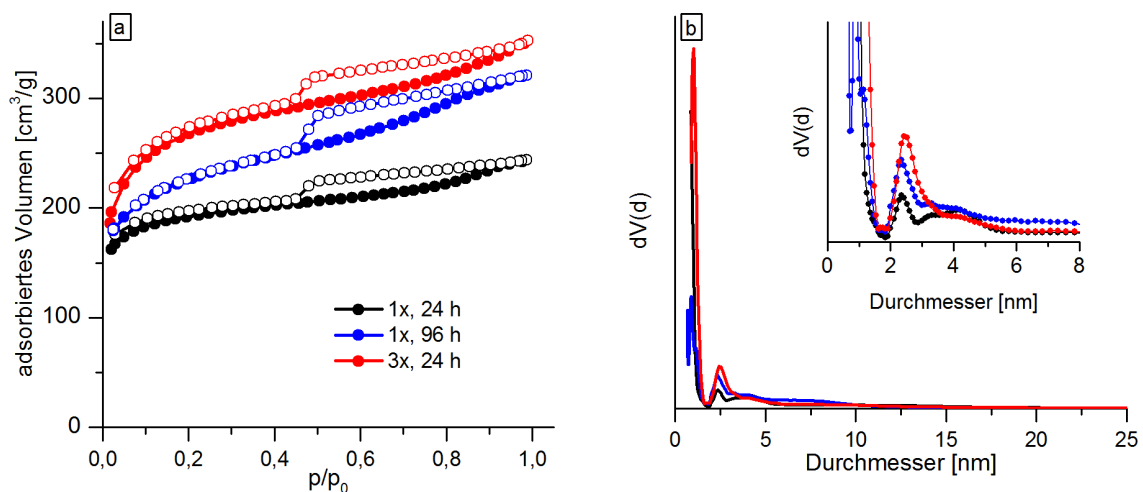


Abbildung 4.9.: Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 77 K (a) und Porengrößenverteilung (b) von Birken-CDCs synthetisiert mittels einmaliger Imprägnierung mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung für 24 Stunden oder 96 Stunden, sowie dreimalige Imprägnierung für 24 Stunden.

bildung 4.6 c). Mit verlängerter Imprägnierzeit wird durch die größere Menge an infiltriertem CDC-Material eine höhere spezifische Oberfläche der Holz-CDC-Materialien erzielt, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen den drei genannten Größen besteht. Bei unterschiedlichen Imprägnierzeiten wurden so Kohlenstoffmaterialien mit Oberflächen von 455 - 770 m²/g und Porenvolumina von 0,245 - 0,50 cm³/g für Birken-CDCs synthetisiert. In den Stickstoffphysorptionsuntersuchungen in Abbildung 4.9 wird deutlich, dass wie bei der Erhöhung der Polycarbosilankonzentration auch mit verlängerter Imprägnierzeit ein größerer Mesoporenanteil mit steigender spezifischer Oberfläche in Folge der Verkleinerung der Holzmakroporen zu Mesoporen durch das eingebrachte CDC erzielt wird. Über die Porengrößenverteilung (Abbildung 4.9 b) sind nur geringe Größenänderungen der Mesoporen mit verlängerter Imprägnierzeit sichtbar. Im Gegensatz zur Steigerung der Polycarbosilankonzentration werden bei der Verlängerung der Imprägnierzeit allerdings geringere Füllgrade und spezifische Oberflächen der Holz-CDCs festgestellt. Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwandes der zum Erreichen von Oberflächen über 700 m²/g notwendig ist, ist eine Konzentrationserhöhung der Verlängerung der Imprägnierzeit daher vorzuziehen.

Um die Holzstruktur stärker mit CDC-Material zu füllen, und somit höhere Oberflächen zu erzielen, wurden pyrolysierte Birkenmonolithe mehrfach mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung für 24 Stunden imprägniert. Zwischen den Imprägnierschritten wurden die Proben jeweils getrocknet und pyrolysiert. Bei dieser mehrmaligen Imprägnierung blieben die monolithische Form, wie auch die Mikrostruktur des Holzes vollständig erhalten. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.6 d sind die Gefäße, Parenchymzellen und Libriformfasern deutlich sichtbar, wobei eine fast vollständige Füllung der Parenchymzellen und Libriformfasern mit CDC-Material beobachtet wird. Während bei der Erhöhung der Konzentration und der Imprägnierzeit keine Füllung der Gefäßzellen beobachtet wurde, sind aufgrund des hohen Füllgrades bei mehrfacher Imprägnierung auch teilweise gefüllte Gefäße sichtbar. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Quecksilberporosimetriemessungen zeigen deutlich den geringen Anteil an Makroporen im resultierenden Birken-CDC-Material. Nahezu alle Makroporen < 10 µm wurden mit CDC-Material zugesetzt, wodurch das Makroporenvolumen auf 0,4 cm³/g sinkt. Der hohe Füllgrad spiegelt sich auch in der hohen Massezunahme von 135 % für das zweifach imprägnierte Birken-CDC und von 172 % für das dreifach imprägnierte Birken-CDC im Gegensatz zu 56 % für das einfach imprägnierte Birken-CDC wieder. Die dreifach imprägnierte Probe wurde in Summe für 72 Stunden imprägniert. Der Vergleich dieses Holz-CDCs mit der einmal für 72 Stunden imprägnierten Probe zeigt erneut die höhere Massezunahme bei wiederholter Imprägnierung von 172 % im Gegensatz zu 87 % und die höhere spezifische Oberfläche von 920 m²/g verglichen mit 690 m²/g. Die wiederholt imprägnierten Birken-CDCs zeigen hohe spezifische Oberflächen von 875 bzw. 920 m²/g für zwei- bzw. dreifache Imprägnierung und Porenvolumina von 0,48 bzw. 0,55 cm³/g, wobei ähnliche Porengrößenverteilungen und

Mikroporenanteile (58 - 63 %), wie bei den bereits besprochenen Imprägnierparametern, festzustellen sind. Die für die hohen Oberflächen notwendige hohe Menge an infiltriertem CDC-Material und damit der hohe Füllgrad der Holzporen stellen allerdings auch einen Nachteil dieser Methode dar. Ein Großteil der Makroporen liegt gefüllt vor und kann so für den Stofftransport, welcher essentiell für verschiedenste Anwendungen ist, nicht genutzt werden. Es gilt daher einen Kompromiss zwischen hoher spezifischer Oberfläche und gutem Makroporen-Transportsystem spezifisch für die jeweilige Applikation zu finden.

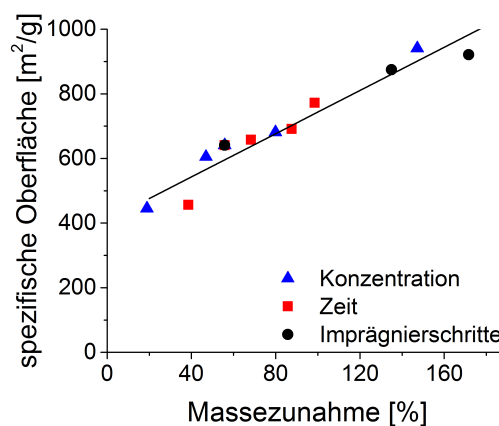


Abbildung 4.10.: Zusammenhang zwischen Massezunahme durch Infiltrierung von Polycarbosilan in das pyrolysierte Birkentemplat und spezifischer Oberfläche des resultierenden Birken-CDCs für verschiedene Imprägnierparameter.

In Abbildung 4.10 ist die spezifische Oberfläche des Holz-CDCs gegen die Massezunahme durch Imprägnierung für verschiedene Polycarbosilankonzentrationen, Imprägnierzeiten und wiederholte Imprägnierungen dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge an infiltriertem Material und spezifischer Oberfläche unabhängig von der Art der Imprägnierung wird deutlich. Über die Einstellung und/oder Kombination der bereits besprochenen Imprägnierungsparameter ist es demnach möglich, die Menge an infiltriertem Material und so direkt die porösen Eigenschaften des Holz-CDCs exakt zu steuern. Das poröse Kohlenstoffmaterial kann dann über diese einfachen Synthese-Modifikationen gezielt für die Applikation designt werden und ermöglicht so ein sehr breites Anwendungsfeld. Spezifische Oberflächen von 445 bis 940 m²/g, Nanoporenvolumina von 0,20 bis 0,55 cm³/g und Makroporenvolumina von 0,4 bis 1,3 cm³/g können dabei für Birken-CDCs erreicht werden.

4.1.2.2. Verhalten von nativem und pyrolysiertem Birkenholz als Templat

Für die entwickelte Synthese von Holz-CDC-Materialien können native oder pyrolysierte Holzmonolithe als Template genutzt werden. Die Holzstruktur des nativen, wie auch des pyrolysierten Birkenholzes bleibt beim CDC-Prozess vollständig erhalten. Beide zeigen vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich gleiche Aufnahmekapazitäten der Infiltrierlösung. Durch die zunehmende Viskosität der Lösung mit zunehmender Polycarbosilankonzentration wird der Imprägnierprozess besonders beim nativen Holzmonolith erschwert, was sich in deutlichen Unterschieden im SiC-Gehalt von pyrolysiertem und nativem Holz von ca. 40 % bei einer Imprägnierung mit reinem Polycarbosilan widerspiegelt. Dieser Unterschied kann auch mittels Rasterelektronenmikroskopie beobachtet werden. Birken-CDCs, synthetisiert aus pyrolysierten Monolithen, weisen spezifische Oberflächen von 440 bis 940 m²/g bei Imprägnierung mit 20 - 100 % Polycarbosilanlösung auf. Trotz ähnlicher Massezunahmen durch die Imprägnierung mit bis zu 60 Gew.-%-igen Lösungen zeigen Birken-CDCs aus nativen Monolithen geringere Oberflächen als ihre Pendanten aus pyrolysiertem Holz. Die Ursachen liegen im unterschiedlichen Verhalten der Monolithe im ersten Syntheseschritt. Beim mit SMP-10 imprägnierten Holztemplat wird während der Pyrolyse das Polycarbosilan in Siliziumcarbid thermisch zersetzt. Da die eingesetzten pyrolysierten Birkenmonolithe, wie mittels IR, TG (Abbildung 4.1 und 4.2) und EDX gezeigt, bereits vollständig zu Kohlenstoff zersetzt sind, beeinflussen diese die Umwandlung des Polycarbosilans nicht. Beim Einsatz von nativen Holzmonolithen erfolgt die Zersetzung der Holzkomponenten zu Kohlenstoff allerdings im selben Syntheseschritt wie die Umwandlung des Polycarbosilans zu SiC. Birkenholz zeigt eine nahezu vollständige Zersetzung in einem sehr schmalen Temperaturbereich (Abbildung 4.2 b). Es kommt in diesem Bereich daher zur vermehrten Freisetzung von sauerstoffhaltigen Abbauprodukten der Holzkomponenten wie CO₂ oder CO. Es ist bekannt, dass Polycarbosilane mit sauerstoffhaltigen Spezies reagieren können. Hierbei finden an der Si-H-Bindung, welche deutlich schwächer und reaktiver als die C-H-Bindung ist, Reaktionen statt, welche zum Einbau von Sauerstoff in die Polycarbosilanstruktur [6] und somit zu silikatischen Verbindungen nach der Pyrolyse führen können. EDX-Mapping-Aufnahmen (Abbildung 4.11) von einem *bioC*/SiC-Kompositen aus nativen Birkenholz zeigen deutliche Sauerstoffgehalte von bis zu 8,4 Gew.-% in den Füllungen der Holzzellen.

Der erhöhte Sauerstoff-Gehalt an den Kanten der Füllung hin zur Zellwand, stützt die Theorie, dass aus der Holzwand austretende sauerstoffhaltige Pyrolysegase mit dem SMP-10 reagieren. Der Siliziumgehalt in den Zellwänden zeigt das während der Imprägnierung eingedrungene SMP-10. Aufgrund des limitierten Stofftransportes in den Wänden ist dieser Gehalt sehr gering. Die Einwirkung von Pyrolysegasen auf das in den Wänden befindliche SMP-10 ist aufgrund der großen Kontaktfläche zwischen Holzkomponenten und SMP-10

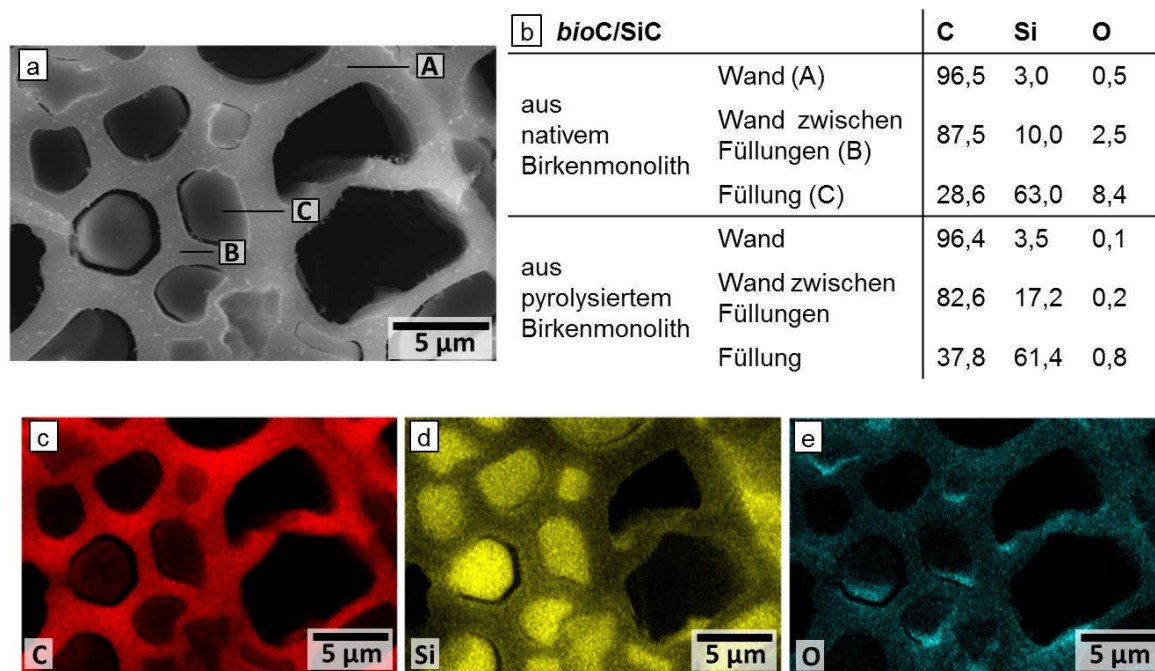


Abbildung 4.11.: REM-Aufnahme (a) und EDX-Untersuchungen an *bioC/SiC*-Komposit aus nativem Birkenholz. (b) Kohlenstoff-, Silizium- und Sauerstoffanteile von *bioC/SiC*-Kompositen aus pyrolysiertem und nativem Birkenholztemplaten für jeweils drei unterschiedliche Positionen im Material. Die dargestellten Werte sind aus der Mittelung von fünf Messpunkten entstanden und in Gew.-% angegeben. Kohlenstoff-, Silizium- und Sauerstoff-EDX-Mapping-Aufnahmen (c-e) eines *bioC/SiC*-Komposits aus nativem Birkenholz.

sehr hoch, was sich in deutlich höheren Sauerstoff-zu-Silizium-Verhältnissen und damit mehr silikatischen Spezies äußert. In *bioC/SiC*-Kompositen, synthetisiert aus pyrolysiertem Birkenholz, wird dagegen in den Zellwänden nahezu kein Sauerstoff detektiert und in den Füllungen der Holzzellen wird fast reines Siliziumcarbid (61,4 Gew.-% Si, 37,8 Gew.-% C) festgestellt. Der detektierte Sauerstoff im *bioC/SiC* des nativen Birkenholzes ist demnach nicht an zersetzte Holzkomponenten, sondern an Silizium in Form von Silizium-Oxo-Spezies gebunden.

Siliziumcarbid reagiert im finalen Chlorierungsschritt im Gegensatz zu sauerstoffhaltigen Siliziumverbindungen vollständig mit Chlor zu Siliziumtetrachlorid und CDC. Die silikatischen Spezies bleiben bei diesem Prozess zurück, wodurch die finalen Holz-CDC-Materialien aus nativem Birkenholz geringere spezifische Oberflächen als erwartet besitzen. Bei Birken-CDCs aus nativem Birkenholz werden daher nur Oberflächen von 430 bis 620 m²/g erhalten. Auch hier besteht eine lineare Abhängigkeit der Massezunahme durch Infiltration und der spezifischen Oberfläche des Endproduktes, wobei diese aufgrund der am CDC-Prozess unbeteiligten

silikatischen Spezies geringer als bei pyrolysiertem Holz ausfällt (Abbildung 4.12).

Das beschriebene Verhalten unterschiedlicher monolithischer Birkentemplate kann jedoch nicht auf andere Holzarten übertragen werden. Je nach Holzart ergeben sich unterschiedliche Verhalten von pyrolysiertem und nativem Holz, welche im nachfolgenden Kapitel näher erläutert werden.

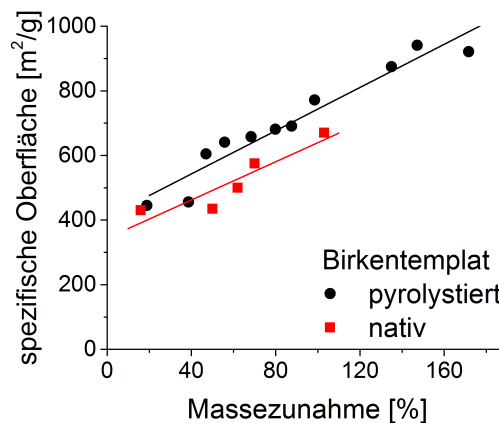


Abbildung 4.12.: Korrelation zwischen Massezunahme durch Imprägnierung und spezifischer Oberfläche des Birken-CDCs für die Nutzung von nativen und pyrolysierten Birkenholztemplates.

4.1.2.3. Einfluss des Holztemplates

Über die Imprägnierparameter kann der Anteil an eingebrachtem CDC-Material und damit der Anteil an Mikro- und Mesoporen an der Gesamtporosität gesteuert werden. Die Anordnung und Größe der Makroporen wird von der verwendeten Holzart beeinflusst. Laubhölzer zeichnen sich durch verschiedene Holzzellen aus, die im lebenden Baum verschiedenen Aufgaben nachkommen. Aufgrund ihrer Differenziertheit ergeben sich auch unterschiedliche Zellgrößen und Formen. Die am Wassertransport maßgeblich beteiligten Gefäßzellen können dabei im Holzquerschnitt unterschiedlich angeordnet sein. Es ergeben sich dadurch ringporige Hölzer, wie Eiche, halbringporige Hölzer, wie Walnuss, und zerstreutporige Hölzer, wie Buche, Birke und Balsa. Zudem unterscheiden sich die genannten Hölzer in der Anzahl der Gefäße, ihrer Lumengröße, Wandstärke und Holzzusammensetzung. Einige wichtige Daten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst, REM-Aufnahmen der Hölzer sind in Abbildung 4.13 zu finden. Buchen- und Eichenholz besitzen sehr dicke Zellwände der Faserzellen, weswegen diese Hölzer eine hohe Stabilität besitzen und vorrangig im Haus-/Möbelbau eingesetzt werden. Birkenholz, welches deutlich weniger Gefäße als Buchenholz besitzt, zeichnet sich durch

Tabelle 4.3.: Gefäßanordnung, -größe und -häufigkeit, sowie mittlere Zellwand (W)-Lumen (L)-Verhältnisse (Wandigkeiten) ausgewählter Laubhölzer [25].

Holzart	Gefäßanordnung	Gefäßgröße [μm]	Gefäßhäufigkeit [1/ mm^2]	Wandigkeit (2W:L)
Balsa	zerstreut	130 - 200	2	0,29
Birke	zerstreut	90 - 130	40 - 60	0,62
Buche	zerstreut	45 - 85	> 125	1
Eiche	ringporig	FH: 270 - 350 SH: 70 - 140	> 25	0,85
Walnuss	halbringporig, von FH zum SH in der Größe abnehmend, einzeln	60 - 240	5	0,57

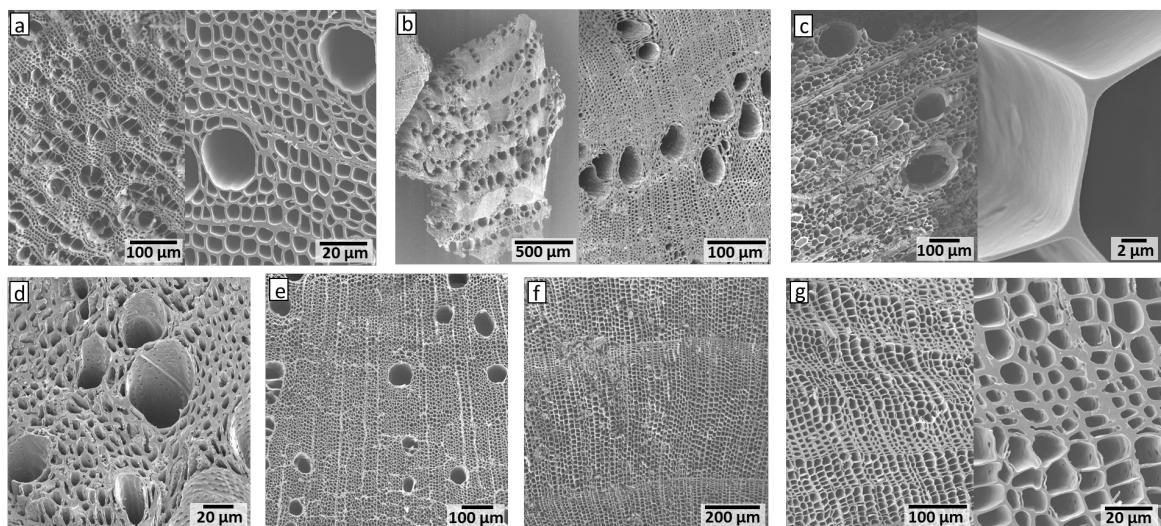


Abbildung 4.13.: REM-Aufnahmen von Birke (a), Eiche (b), Balsa (c), Buche (d), Walnuss (e), Kiefer (f) und Fichte (g).

Wandigkeiten (mittleres Wand-Lumen-Verhältnis 2W:L) von 0,62 aus. Dieses Verhältnis entspricht den häufigsten europäischen Laubhölzern, wie auch Walnussholz. Balsa ist ein tropisches zerstreutporiges Laubholz, welches sehr wenige aber große Gefäße von ca. 130 bis 200 μm aufweist. Zudem besitzt es sehr dünne Zellwände und große Faserlumen, wodurch es eine sehr geringe Dichte von lediglich 150 kg/m^3 aufweist und daher favorisiert im Leicht- und Modellbau Anwendung findet. Mittels TGA (Abbildung 4.14) wurde das thermische Verhalten der verschiedenen Laubhölzer, sowie einiger Nadelhölzer untersucht.

Bei den Laubhölzern wird eine zweistufige Zersetzung beobachtet. Bei den einheimischen Laubhölzern findet die Zersetzung der Hemicellulose bei ca. 260 - 310 $^{\circ}\text{C}$ und die Zersetzung

der Cellulose bei ca. 330 - 350 °C statt. Das tropische Balsaholz weist dagegen eine spätere Zersetzung der Hemicellulose auf, welche in der zu den einheimischen Hölzern abweichenden chemischen Zusammensetzung der Hemicellulose begründet liegt. Aufgrund ihrer hohen Ligninanteile von über 29 % (Tabelle 2.1) besitzen pyrolysierte Eichen- und Walnussbäume die größten Restmassen. Birke, Buche und Balsa enthalten dagegen nur ca. 20 % Lignin und zeigen daher geringere Restmassen. Birkenholz weist den intensivsten Masseverlust von über 50 % in einem schmalen Temperaturbereich von nur 100 K auf. Nadelhölzer, wie Kiefer und Fichte, zeigen zu höheren Temperaturen verschobene Zersetzungsverhalten im Vergleich zu den Laubhölzern. Sowohl die Zersetzung der Hemicellulose, wie auch die Zersetzung der Cellulose finden in höheren Temperaturbereichen von 310 °C bzw. 350 °C statt. Das unterschiedliche thermische Verhalten ist auf den höheren Anteil an Guaiacyleinheiten im Lignin zurückzuführen. Diese begünstigen den „additiven Effekt“ und damit die thermische Stabilität des Holzes. Aufgrund der nahezu identischen chemischen Zusammensetzung der einzelnen Nadelholzarten werden auch kongruente thermische Verhalten beobachtet.

Es wurden daher auch ähnliche Verhalten von Fichte und Kiefer beim CDC-Prozess erwartet. Für diesen Prozess wurden die Hölzer in nativer oder pyrolysierte Form eingesetzt. Die Vorbehandlung der Holzmonolithe wurde bei 800 °C durchgeführt, da alle Holzarten bis zu dieser Temperatur eine nahezu vollständige Zersetzung zeigen. Bei den untersuchten Hölzern stellten sich unterschiedliche Verhalten der pyrolysierten und nativen Template im CDC-Prozess heraus.

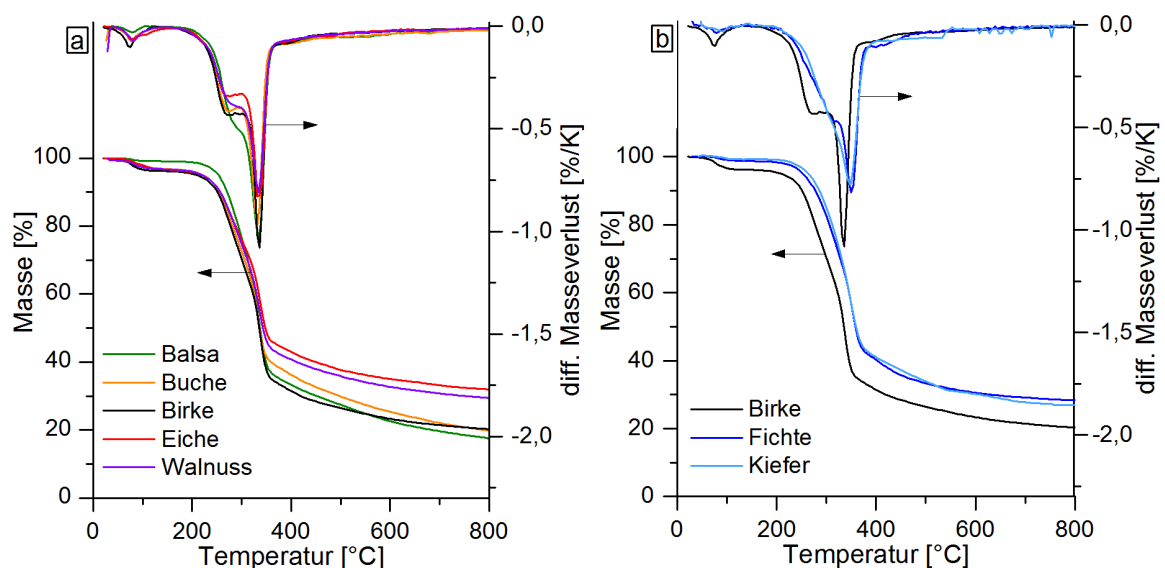


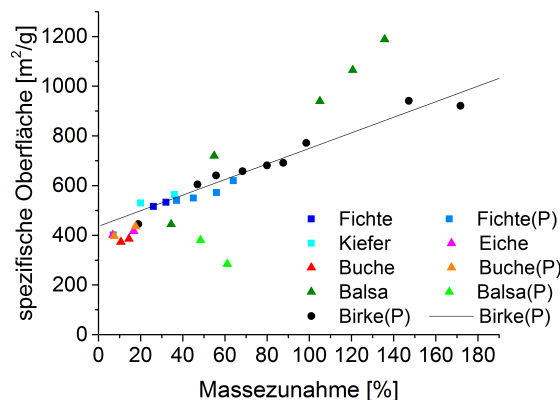
Abbildung 4.14.: Thermogravimetrische Analyse von Laub- (a) und Nadelhölzern (b) unter Argon.

Tabelle 4.4.: Massezunahme und spezifische Oberflächen verschiedener Holz-CDCs imprägniert mit 40 und 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung.

	Balsa		Birke		Buche		Eiche		Walnuss		Fichte		Kiefer	
SMP-10-Konz. [Gew.-%]	40	60	40	60	40	60	40	60	40	60	40	60	40	60
Native Monolithe														
Δm [%]	55	111	50	62	10	14	7	17	30	32	26	32	20	36
SSA [m ² /g]	780	935	435	500	375	385	400	420	480	445	515	530	530	565
Pyrolysierte Monolithe														
Δm [%]	48	61	47	56	8	18	10	15	38	23	37	45	43	46
SSA [m ² /g]	380	258	605	640	400	435	380	410	500	430	540	550	550	560

Zur Untersuchung wurden alle genannten Laub- und Nadelhölzer mit 40 und 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung für 24 Stunden imprägniert, anschließend pyrolysiert und chloriert. Die Massezunahmen durch den Imprägnierschritt sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Aufgrund der strukturellen sowie chemischen Analogie der Nadelhölzer zeigen sich ähnliche SiC-Gehalte von Fichten- und Kiefernholz bei den jeweiligen Polycarbosilankonzentrationen im Bereich von 20 - 26 % bzw. 30 - 36 % und damit auch ähnliche spezifische Oberflächen der Holz-CDC-Materialien. Es kann nur eine mäßige Zunahme der Oberfläche bei Erhöhung der Polycarbosilankonzentration von 40 auf 60 Gew.-% von 515 auf 530 m²/g bei nativem Fichtenholz bzw. 530 auf 565 m²/g bei nativem Kiefernholz beobachtet werden, wobei auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen eingebrachter Siliziumcarbidmenge und spezifischer Oberfläche des Holz-CDCs festgestellt wird (Abbildung 4.15). Damit sind verglichen mit Birkenholz bei beiden Nadelhölzern deutlich geringere Oberflächen resultierend aus dem geringeren CDC-Anteil im Holz-CDC festzustellen. Bei der Nutzung von pyrolysierten Nadelholztemplaten wird eine leichte Steigerung der infiltrierten CDC-Menge und damit der spezifischen Oberfläche der Holz-CDCs festgestellt.

Die Holzzellwände werden durch die Zersetzung der Holzbestandteile bei der Pyrolyse des Templates stark verändert (Kapitel 4.1.1). Die Zersetzung zu Kohlenstoff und die Abgabe von Sauerstoffspezies, wie Kohlenstoffmonoxid, führen zur Hydrophobisierung der Oberfläche [24, 148], was eine bessere Benetzung des Holztemplates mit der hydrophoben Polycarbosilanlösung zulässt und so die höheren SiC-Gehalte erklärt. Dabei liegt die gleiche lineare Abhängigkeit zwischen infiltriertem SiC-Material und spezifischer Oberfläche der



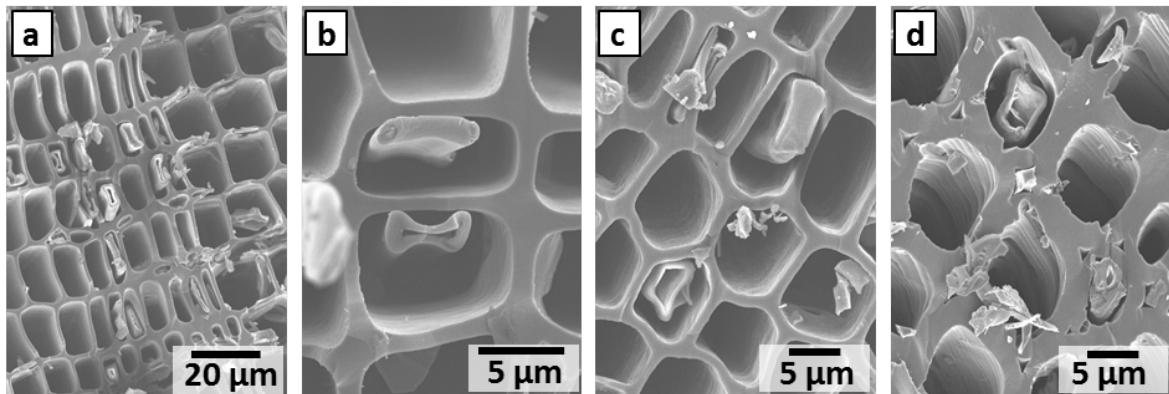


Abbildung 4.16.: REM-Aufnahmen von Kiefern-CDC (a, b) und Fichten-CDC (c, d).

die gegenüber Laubhölzern große Anzahl an Hoftüpfeln in den Nadelholztracheiden erklärbar ist. CDC-Röhrenstrukturen mit sehr dünnen Wänden, also Zellen in denen nur wenig Material abgelagert wurde, fallen aufgrund der verminderten Stabilität während der Pyrolyse ein. Die Ursache liegt in der Verdampfung des Lösungsmittels *n*-Heptan und der Zersetzung des Polycarbosilans zu Siliziumcarbid und gasförmigen Produkten.

Aufgrund der hohen Tüpfelanzahl und dem damit einhergehenden guten Stofftransport im Nadelholz könnte eine homogene Füllung/Beschichtung der Holztracheiden postuliert werden. Es wird allerdings ein deutlich heterogeneres Erscheinungsbild als bei Birkenholz beobachtet, wobei vor allem die deutlich dickwandigeren Spätholztracheiden vorrangig gefüllt sind. Dies ist zum Einen auf die Holzstruktur und zum Anderen auf den Trocknungsprozess zurückzuführen. Der Tüpfelverschluss wird, wie bereits in Kapitel 2.2.1.3 angesprochen, während des Trocknungsprozesses durch die Kapillarkraft des verdampfenden Wassers hervorgerufen. Dabei legt sich der nicht permeable Torus des Tüpfels an die Zellwandausstülpungen und verschließt so den Tüpfel, was den Stofftransport zwischen den Zellen stark erschwert. Während der Wachstumsphase im Frühjahr werden dünnwandige großlumige Tracheiden gebildet. Diese weisen im Gegensatz zu den dickwandigen Spätholztracheiden Hoftüpfel mit dünneren Tori, dünneren Margos und größeren Durchmessern auf. Die höhere mechanische Stabilität der Spätholztracheidentüpfel äußert sich in einer geringeren Deformationsneigung, welche mit einer deutlich geringeren Tendenz zum Tüpfelverschluss einhergeht. Die anatomisch bedingte unterschiedliche Anzahl an Tüpfeln in den Zellen, sowie die unterschiedliche Anzahl an offenen und verschlossenen Tüpfeln ist maßgeblich an der heterogenen Füllung der Nadelholz-CDCs und deren unterschiedlichen Formen (Stäbchen/Röhre) beteiligt.

Im Gegensatz zu Nadelhölzern weisen die verschiedenen Laubholzarten große Unterschiede im CDC-Prozess auf. Walnussholz zeigt für alle untersuchten Polycarbosilankonzentrationen, sowie pyrolysierte oder native Holzmonolithe ähnliche Aufnahmekapazitäten und spezifische

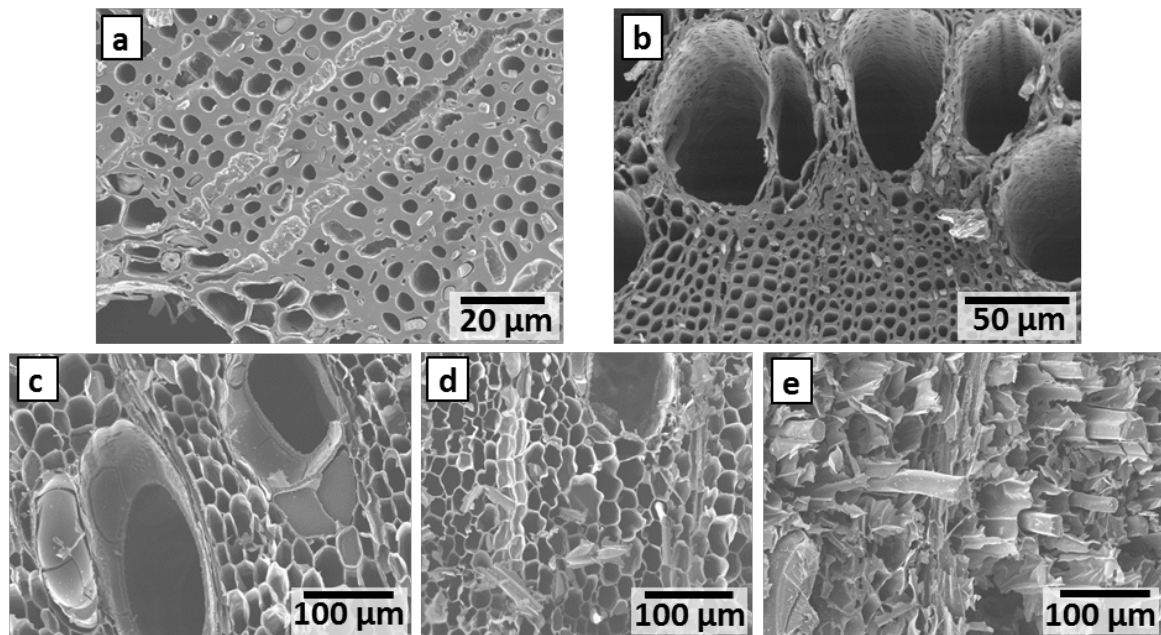


Abbildung 4.17.: REM-Aufnahmen von Buchen-CDC (a), Eichen-CDC (b) und Balsa-CDC (c, d) synthetisiert aus nativen Holzmonolithen mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung, sowie aus pyrolysiertem Balsaholz synthetisiertes Balsa-CDC (e).

Oberflächen von 430 bis 500 m²/g der finalen Walnuss-CDCs. Damit unterscheidet es sich stark von allen anderen untersuchten Holzarten. Die Ursachen für dieses abweichende Verhalten sind bisher nicht geklärt.

Bei den untersuchten ringporigen und zerstreutporigen Laubhölzern kann kein Zusammenhang zwischen der Anordnung der Poren und der infiltrierten CDC-Menge bzw. der spezifischen Oberfläche des Holz-CDCs festgestellt werden. In Eiche als ringporiges Holz wird aufgrund der dicken Zellwände und dem daraus resultierenden langsamen Stofftransport nur eine geringe Menge Siliziumcarbid infiltriert. Vorrangig sind die mit mehreren Tüpfeln besetzten Zellen in der Nähe der Gefäße gefüllt (Abbildung 4.17 b). Auch durch eine Erhöhung der Polycarbosilankonzentration auf 60 Gew.-% wird hier nur eine maximale SiC-Menge von 17 % infiltriert, was sich in geringen spezifischen Oberflächen von maximal 420 m²/g widerspiegelt. Buchenholz zeigt ähnliche Aufnahmemengen für Polycarbosilan und spezifische Oberflächen für das resultierende Holz-CDC. Es zeichnet sich zwar im Gegensatz zu Eiche durch zerstreut vorliegende Gefäße aus, hat aber eine ähnliche chemische Zusammensetzung, thermisches Verhalten und Wandstärke bzw. Wandigkeit, welche das analoge Verhalten im CDC-Prozess bedingen. Dabei werden sowohl bei Eichen-, wie auch bei Buchenholz keine Unterschiede zwischen pyrolysiertem oder nativem Holztemplat in Bezug auf spezifische Oberfläche und Porenvolumen, die nicht außerhalb der Fehlergrenzen der Stickstoffphysisorp-

tionsmessungen liegen, festgestellt. Auch dieses analoge Verhalten von pyrolysiertem und nicht pyrolysiertem Holz liegt im bereits besprochenen thermischen Zersetzungsverhalten begründet. Bei pyrolysiertem, wie auch nativem Eichen- und Buchenholz als Templat treten bei Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen der synthetisierten Holz-CDCs nicht schließende Hysteresereformen auf. Diese sind auf Stofftransportlimitierungen zurückzuführen und sorgen für eine leichte Unterbestimmung der spezifischen Oberfläche. Nähere Untersuchungen zu diesem Phänomen werden in Kapitel 4.1.3 besprochen.

Birken- und Balsaholz weisen beide deutlich schmalere Zellwände und mehr Tüpfel als Eiche und Buche auf, wodurch in diese Hölzer größere Mengen an Polycarbosilan infiltriert werden können. Die Aufnahme von 105 % bei Imprägnierung von Balsaholz mit 60 Gew.-% Polycarbosilan erscheint zwar sehr hoch, gemessen an den sehr dünnen Wänden ($< 0,5 \mu\text{m}$) und großen Lumen waren allerdings noch größere Aufnahmemengen an SiC erwartet worden. Die Holzstruktur liefert eine mögliche Erklärung für diese geringere infiltrierte SMP-10-Menge. Die Holzzellen, vor allem die Gefäße und Librifasern, sind sehr großlumig mit Durchmessern von $130 - 200 \mu\text{m}$ bzw. $20 - 50 \mu\text{m}$ und weisen daher nur geringe Wechselwirkungen mit dem infiltrierte Polycarbosilan auf. Zudem zeigte sich eine schlechte Benetzbarkeit des Holzes/der Zellwände mit der Polycarbosilan-Heptan-Mischung. REM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 c und d zeigen, dass vorrangig kleine Librifasern, Parenchymzellen und Holzstrahlzellen mit CDC-Material gefüllt sind. Durch die stärkeren Adhäsionskräfte in den englumigen Zellen ist deren Füllung im Gegensatz zu großlumigeren Holzzellen leicht favorisiert. Auch hier kann trotz der dünnen Zellwände keine gleichmäßige Beschichtung/Füllung der Holzstruktur erzielt werden. Balsa-CDC zeigt Oberflächen von 720 bzw. 935 m^2/g für Imprägnierungen mit 40 bzw. 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen Holzarten weisen Balsa-CDCs, synthetisiert aus pyrolysierten Holzmonolithen, geringe Mengen an infiltrierte CDC-Material und geringe Oberflächen auf. Wie anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 c sichtbar, kommt es zur Verformung oder sogar zum Bruch/Zerstörung der dünnen Zellwände der pyrolysierten Balsamonolithe unter der Belastung der einströmenden Polycarbosilanlösung beim Imprägnierprozess. Dieser Effekt ist bei hohen Polycarbosilankonzentrationen aufgrund der erhöhten Viskosität besonders stark ausgeprägt.

Damit zeigen alle drei untersuchten zerstreutporigen Laubhölzer (Balsa, Birke und Buche) unterschiedliche infiltrierte SiC-Mengen und daraus resultierend unterschiedliche spezifische Oberflächen der Holz-CDCs. Allerdings wird ein Zusammenhang zwischen Wandstärke und porösen Eigenschaften des CDC-Materials beobachtet, welcher unabhängig von der Anordnung der Gefäße ist. Mit abnehmender Wandstärke und zunehmender Tüpfelzahl und damit verbessertem Stofftransport steigt die spezifische Oberfläche und das Nanoporenvolumen der Holz-CDCs an. Die Makroporenvolumina ändern sich aufgrund der geringen Füllung bei

Tabelle 4.5.: Spezifische Oberfläche, Nano- und Makroporenvolumen, Mikroporenanteil und Makroporengröße verschiedener Holz-CDCs synthetisiert durch Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung.

	SSA [m ² /g]	Nanoporen- volumen [cm ³ /g]	Mikroporen- anteil [†] [%]	Makroporen- PV [cm ³ /g]	Makroporen- größe [*] [μm]
Balsa	935	0,44	65	4,5	30 / 100
Birke(P) [‡]	640	0,35	71	1,2	4 / 30
Buche(P) [‡]	435	0,23	77	1,5	5 / 50
Eiche	415	0,23	73	1,3	5 / 50
Fichte(P) [‡]	550	0,31	68	1,4	10
Kiefer	530	0,29	70	1,4	15

[†] Angegebene Mikroporenanteile wurden über das Verhältnis von kumulativem Porenvolumen bis zu einer Porengröße von 2 nm und dem Gesamtporenvolumen aus Stickstoffphysisorptionsmessungen (77 K, bestimmt bei 0,99 p/p₀) ermittelt.

^{*} Die Makroporengröße wurde über REM-Aufnahmen bestimmt. Für Laubhölzer sind die Größen der Libriformfasern und der Gefäße angegeben.

[‡] Materialien aus pyrolysierten Holztemplaten sind mit (P) gekennzeichnet.

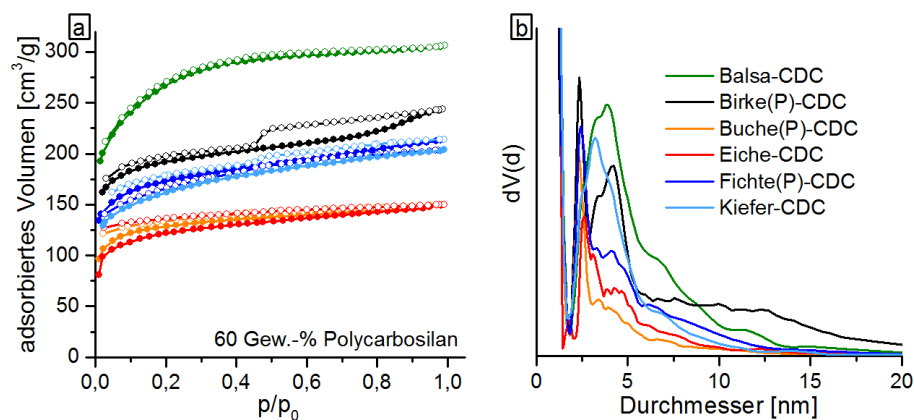


Abbildung 4.18.: Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 77 K (a) und Porengrößenverteilung (b) ausgewählter Holz-CDCs, synthetisiert mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung. Materialien aus pyrolysierten Holztemplaten sind mit (P) gekennzeichnet.

Buchen- und Eichenholz nur marginal auf 1,5 cm³/g bzw. 1,3 cm³/g. Birken-CDC besitzt, wie bereits besprochen, ein Makroporenvolumen von 1,2 cm³/g bei Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilan. Trotz des hohen Füllgrades wird aufgrund des hohen Porenvolumens des nativen Holzes für Balsa-CDC ein Makroporenvolumen von 4,5 cm³/g bestimmt. Weitere poröse Eigenschaften, wie Porengrößen, sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

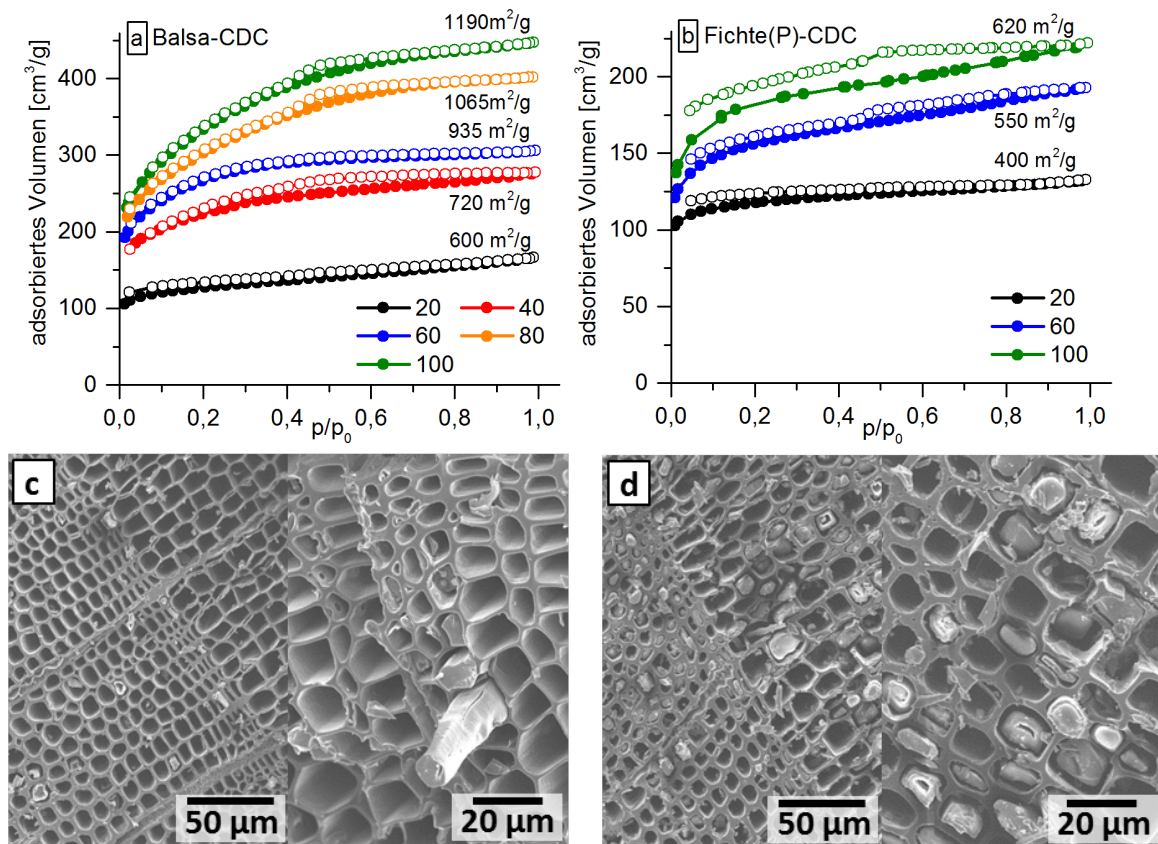


Abbildung 4.19.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von Balsa-CDC (a) und Fichten-CDC (b). REM-Aufnahmen von Fichten-CDC imprägniert mit 60 Gew.-%iger (c) und 100 Gew.-%iger (d) Polycarbosilanlösung.

Alle Laubhölzer zeigen ähnliche Porengrößenverteilungen (Abbildung 4.18) im Nanoporenbereich mit einem hohen Anteil an Mikroporen und kleinen Mesoporen ($< 20 \text{ nm}$). Je größer die Menge an infiltriertem CDC-Material, desto höher ist der Mesoporenanteil. Dieser Zusammenhang wurde bereits bei der Untersuchung der Imprägnierparameter in Kapitel 4.1.2.1 festgestellt und wird auf die Zusetzung der Makroporen zu Mesoporen durch das eindringende CDC-Material zurückgeführt.

Untersuchungen zur Steigerung der spezifischen Oberfläche wurden an einigen Holzarten durchgeführt. Es wurde Balsa als dünnwandiges Laubholz, sowie Fichte als Nadelholz, und Buchenholz als dickwandiges Laubholz, aufgrund ihrer bereits beschriebenen ähnlichen Verhalten zu Kiefer bzw. Eiche, exemplarisch ausgewählt. Über Konzentrationsänderungen der Polycarbosilanlösung sind Oberflächen von 400 bis 620 m^2/g für Fichtenholz möglich. REM-Aufnahmen (Abbildung 4.19 c, d) zeigen die deutliche Zunahme gefüllter Lumen bei Imprägnierung mit Polycarbosilanlösungen höherer Konzentration. Es werden bei Fichtenholz zwar geringere SSAs bei Polycarbosilankonzentrationserhöhung beobachtet, der lineare

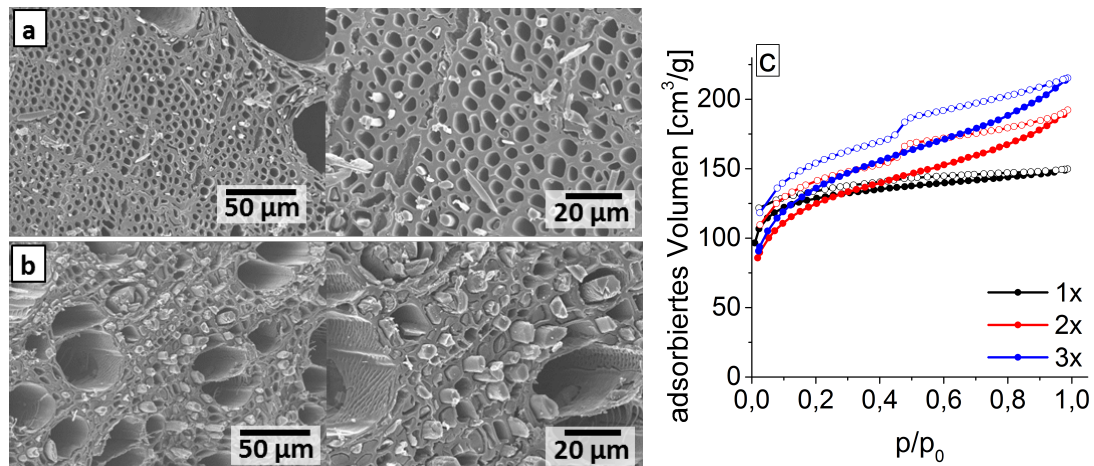


Abbildung 4.20.: REM-Aufnahmen von Buchen-CDC, imprägniert einmal (a) und dreimal (b) mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung. Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von einfach und mehrfach imprägniertem Buchen-CDC (c).

Zusammenhang zwischen infiltrierter Menge und SSA ist allerdings identisch zu Birkenholz (Abbildung 4.15).

Balsa-CDCs weisen die für Holz-CDCs höchsten spezifischen Oberflächen von bis zu $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf (Abbildung 4.19 a). Zudem besitzen sie sehr enge Mesoporenverteilungen bis 15 nm und hohe Mikroporenanteile von 55 bis 75 % bei 20 bis 100 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung. Trotz des hohen CDC-Gehaltes der Balsa-CDCs sind immer noch große Makroporen von $30 \mu\text{m}$ und sehr hohe Makroporenvolumina von $4,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ verfügbar. Bei dickwandigen Hölzern, wie Buche, ist die Imprägnierung durch die langsame Diffusion stark gehemmt. Auch bei höheren Konzentrationen an Polycarbosilanlösung können nur kleinere Massezunahmen von bis zu 25 % und daraus resultierend Buchen-CDCs mit spezifischen Oberflächen von bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden. Da wie in Abschnitt 4.1.2.1 besprochen, eine Wiederholung des Imprägnierprozesses zu deutlich erhöhten Polycarbosilanaufnahmen führt, wurden Buchenmonolithe ein-, zwei und dreimal mit 60%-iger Polycarbosilanlösung imprägniert. Dadurch wird eine deutliche Oberflächensteigerung von $485 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $535 \text{ m}^2/\text{g}$ für zwei bzw. drei Imprägnierschritte erzielt. In den in Abbildung 4.20 b dargestellten REM-Aufnahmen ist die stärkere Füllung der Makroporen des Holzes deutlich zu sehen. Wiederholte Imprägnierungen stellen damit besonders für dickwandige Hölzer ein gutes Mittel zur Erhöhung des CDC-Anteils in Holz-CDC-Materialien dar. Eine lineare Abhängigkeit zwischen Polycarbosilankonzentration und spezifischer Oberfläche tritt für die zwei untersuchten Nadelhölzer und alle untersuchten Laubhölzer (außer Walnuss) auf. Interessant ist dabei, dass alle einheimischen Hölzer sowohl die Nadelhölzer, wie auch Buchen- und Eichenholz durch den gleichen Zusammenhang wie pyrolysiertes Birkenholz beschrieben wer-

den können. Lediglich Balsa- und natives Birkenholz als Template zeigen von dieser Geraden abweichende lineare Abhängigkeiten (Abbildung 4.15), deren Ursachen in der Holzstruktur und dem Pyrolyseverhalten der Hölzer begründet liegen. Diese linearen Zusammenhänge zwischen infiltrierter Polycarbosilanmenge und spezifischer Oberfläche ermöglichen eine gezielte Synthese von Holz-CDC-Materialien aller Hölzer.

Pyrolysierte und native Eichen- und Buchenholzmonolithe verhalten sich ähnlich im CDC-Prozess, was zu ähnlichen spezifischen Oberflächen der Holz-CDCs führt. Bei Nadelhölzern, wie Fichte, wird eine Steigerung der infiltrierten SiC-Menge und damit der spezifischen Oberfläche beobachtet. Birkenholzmonolithe zeigen ebenfalls eine bessere Infiltrierbarkeit für die verwendeten Polycarbosilanlösungen. Auch hier wird derselbe lineare Zusammenhang zwischen infiltrierter Menge und SSA deutlich, welcher über dem der Holz-CDCs, hergestellt aus nativem Birkenholz, liegt (siehe Kapitel 4.1.2.2). Ein abweichendes Verhalten wird bei pyrolysiertem Balsaholz festgestellt. Dieses wird im CDC-Prozess teilweise deformiert/zerstört und kann so nicht zur Synthese von Balsa-CDC-Materialien genutzt werden. Die Eigenschaften des resultierenden Holz-CDCs hängen somit stark von der Struktur, der Zusammensetzung und dem thermischen Verhalten der Holzart ab. Im Gegensatz zu Änderungen der Imprägnierparameter sind Vorhersagen über die porösen Eigenschaften der Materialien beim Einsatz von pyrolysiertem oder nativem Holz so nur bedingt möglich.

4.1.2.4. Einfluss der Chlorierungstemperatur

Die Porengröße und Oberfläche von CDC-Materialien kann über die Chlorierungstemperatur beeinflusst werden. Exemplarisch wurde dieser Einfluss an Birken-, Fichten- und Balsa-CDCs untersucht. Alle pyrolysierten Holzmonolithe wurden dazu mit 60 Gew.-%-iger Polycarbosilanlösung imprägniert und anschließend bei 600, 800 oder 1000 °C pyrolysiert und chloriert. Birken- und Fichtenholz zeigen einen ähnlichen Trend der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens bei Erhöhung der Chlorierungstemperatur. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Eine deutliche Verbreiterung der Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich und eine Verringerung des Mikroporenanteils sind sichtbar. Während bei 600 °C chloriertes Fichten-CDC 0,17 cm³/g Mikroporenvolumen (74 % des Nanoporenvolumens) zeigt, weist das Pendant chloriert bei 1000 °C nur 0,04 cm³/g Mikroporenvolumen (25 %) auf.

Bei Erhöhung von 600 auf 800 °C steigt die spezifische Oberfläche beider CDCs an, wobei diese Steigerung bei Fichten-CDCs stärker ausgeprägt ist als bei Birken-CDCs. Wird die Temperatur weiter auf 1000 °C erhöht, kommt es zu einem deutlichen Abfall der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Dieser glockenförmige Kurvenverlauf ist bereits in der Literatur für viele carbidabgeleitete Kohlenstoffe bekannt [1, 3]. Langsame Diffusionsraten

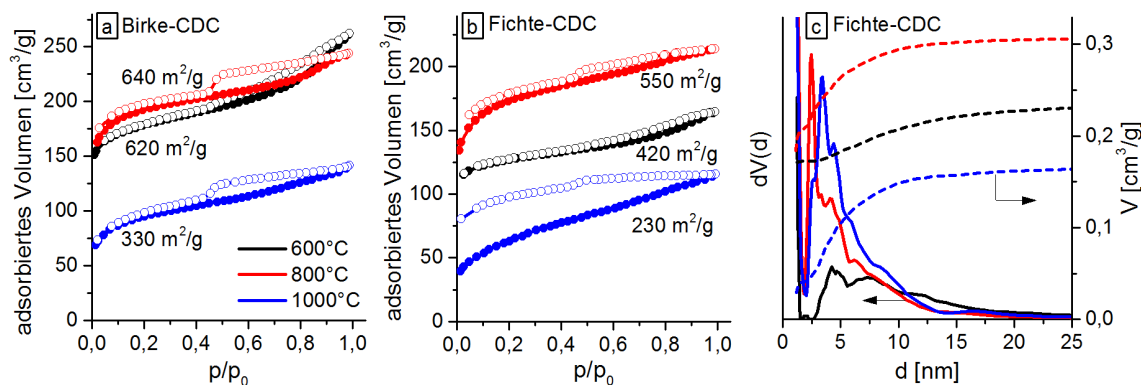


Abbildung 4.21.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von Birken-CDCs (a) und Fichten-CDCs (b), hergestellt aus pyrolysierten Holzmonolithen bei unterschiedlichen Chlorierungstemperaturen. Porengrößenverteilung und kumulative Nanoporenvolumina (c) von Fichten-CDCs.

bei geringen Chlorierungstemperaturen erschweren zum Einen den vollständigen Umsatz des Carbides zum CDC und zum Anderen können in sehr kleinen Poren Chloride oder Chlor zurückbleiben. Beides setzt die effektive spezifische Oberfläche des Endproduktes stark herab [1, 3]. Physi- und chemisorbiertes Chlor kann durch die Wasserstoffbehandlung [107] der Holz-CDC-Materialien allerdings ausgeschlossen werden. Je höher die Chlorierungstemperatur, desto schneller ist die Diffusion des Chlorgases und des entstehenden Siliziumtetrachlorides in bzw. aus dem Material, was einen vollständigen Umsatz bei Temperaturen über 800 °C garantiert. EDX-Untersuchungen, welche Siliziumgehalte unter 0,1 % im resultierenden CDC chloriert bei 800 °C zeigen, bestätigen die quantitative Umsetzung. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche bei Temperaturerhöhung wird durch die fortschreitende Strukturänderung im CDC bedingt. Bei geringen Chlorierungstemperaturen liegt vorrangig amorpher Kohlenstoff im CDC vor, welcher mit kleinen Poren in einem engen Porenbereich assoziiert wird [3]. Daher ergibt sich eine enge Porengrößenverteilung mit einem hohen Mikroporenanteil des Materials. Mit steigender Temperatur werden graphitische „*ribbon network*“-Strukturen gebildet [3], wodurch die bestehenden Poren geweitet werden. Eine breitere Porengrößenverteilung mit größeren Poren, wie in Abbildung 4.21 dargestellt, resultiert. Strukturelle Änderungen der Kohlenstoffnetzwerke können über Ramanmessungen identifiziert werden. Wie in der Literatur [107, 154] beschrieben, kann bei der Erhöhung der Chlorierungstemperatur eine zunehmende Graphitisierung des amorphen CDCs anhand eines steigenden Verhältnisses von D- zu G-Bande und einer Verschmälerung der Halbwertsbreite der D-Bande nachgewiesen werden. Diese Trends (Abbildung 4.22) und damit der zunehmende Graphitisierungsgrad wurden bei allen untersuchten Holz-CDC-Materialien bei Temperaturerhöhung von 600 auf 1000 °C bestätigt.

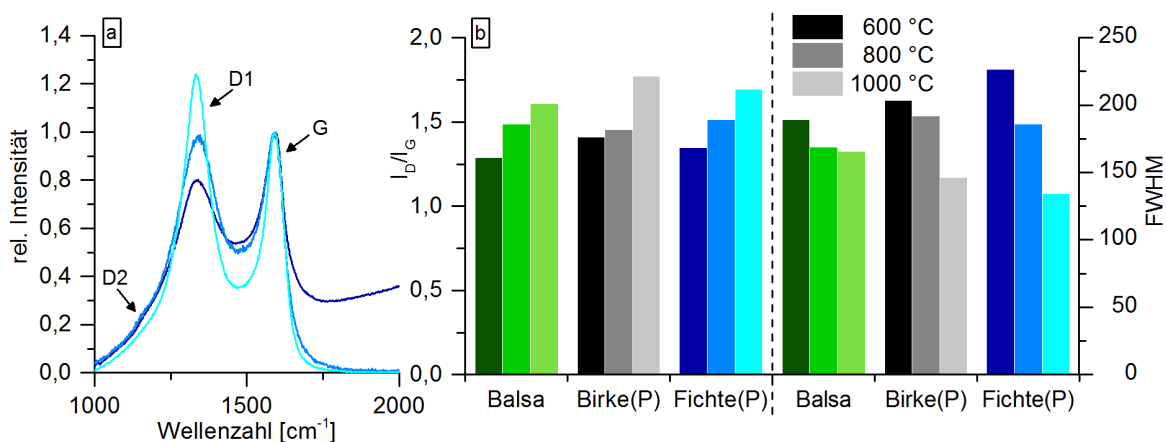


Abbildung 4.22.: Auf die G-Bande normierte Ramanspektren (a) von Fichten-CDCs hergestellt aus pyrolysierten Holzmonolithen bei verschiedenen Chlorierungstemperaturen. 600 °C wird durch den dunklen Farbton, 800 °C durch den mittleren Farbton und 1000 °C durch den hellen Farbton repräsentiert. Verhältnis von D- zu G-Bande und Halbwertsbreite (FWHM) der D-Bande von Birken-CDC, Fichten-CDC und Balsa-CDC (b).

Über einer gewissen Temperatur, die stark abhängig von der Wahl des Präkursors, dessen Reinheit und der Partikelgröße ist, beginnt die Bildung von mehrschichtigen graphitischen Strukturen (*Multiwall-Layer*) [3]. Der Raum zwischen den Ebenen dieser Schichten entspricht üblicherweise dem Zwischenebenenabstand im Graphit mit 0,335 nm. Damit ist dieser Raum für viele Gase, wie auch für die in Physisorptionsuntersuchungen häufig verwendeten Stickstoffmoleküle oder Argonatome, nicht zugänglich. Die vermehrte Bildung von mehrschichtigen graphitischen Strukturen im CDC senkt dessen Oberfläche merklich. Es sind bei der Erhöhung der Chlorierungstemperatur demnach zwei gegensätzliche Phänomene zu beobachten: (1) Steigerung der Oberfläche durch zunehmenden Umsatz und (2) Verringerung der Oberfläche durch zunehmende Graphitisierung. Die optimale Synthesetemperatur für eine hohe spezifische Oberfläche tritt dann auf, wenn alle im CDC gebildeten Poren geöffnet vorliegen, d.h. frei von Verunreinigungen (Chlor, SiCl_4 , SiC) und gut erreichbar für Inertgase zur Oberflächenbestimmung sind (bzw. wenige mehrschichtige graphitische Domänen vorliegen). Bei den hier untersuchten Materialien wurde 800 °C als ideale Chlorierungstemperatur identifiziert, bei der eine hohe Oberfläche und eine schmale Porengrößenverteilung im Mikro- und unterem Mesoporenbereich der Holz-CDCs vorliegt. Diese Temperatur wird daher bei allen in den folgenden Kapiteln besprochenen Holz-CDCs verwendet. Es soll allerdings noch erwähnt werden, dass für gezielte Anwendungen die Anpassung der Porengröße und Oberfläche auch über die Einstellung der Chlorierungstemperatur erfolgen kann.

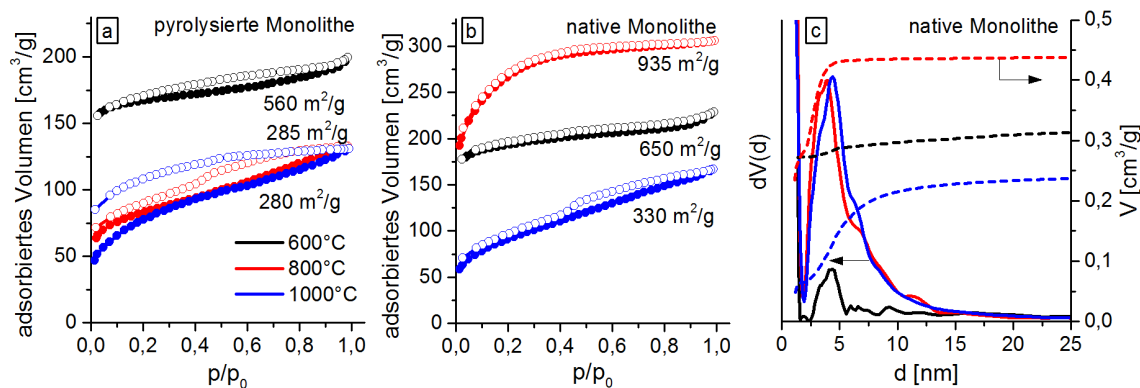


Abbildung 4.23.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von Balsa-CDCs, synthetisiert aus pyrolysierten (a) und nativen (b) Holzmonolithen bei unterschiedlichen Chlorierungstemperaturen. Porengrößenverteilung und kumulative Nanoporenvolumina von nativen Balsa-CDCs (c).

Die Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen der bisher nicht betrachteten Balsaholz-CDCs sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Bei der Verwendung von pyrolysierten Balsaholz-Templaten wird im Gegensatz zu Fichten- und Birkenholz über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche beobachtet, was auf die zunehmende Zerstörung des Holzes bei Temperaturerhöhung zurückzuführen ist. Balsa-CDCs aus nativen Balsaholz-Monolithen zeigen einen ähnlichen glockenförmigen Verlauf der spezifischen Oberfläche und eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung bei Steigerung der Chlorierungstemperatur wie Birke und Fichte. Der Abfall von 935 m²/g bei 800 °C auf unter 330 m²/g bei 1000 °C ist dabei deutlich ausgeprägter als bei den anderen zwei untersuchten Holzarten.

4.1.3. Hysteresephänomen bei Stickstoffphysisorption - Kinetikuntersuchungen

In Physisorptionsuntersuchungen zeigen rein mikroporöse Materialien eine Typ I-Isotherme mit einem steilen Anstieg bei geringen Relativdrücken und anschließendem Plateau. Adsorption und Desorption verlaufen hier reversibel. Sind Mesoporen im Material vorhanden, kommt es aufgrund der Kapillarkondensation des Adsorptivs in den Mesoporen zur Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskusses. Die Adsorption wird dadurch zu höheren Drücken verschoben, wodurch es zur Ausbildung einer Hysterese kommt. In der entstehenden Typ IV-Isotherme sind verschiedene Hystereseverläufe möglich (H1-H4, siehe Kapitel 2.5.1), welche Hinweise

auf Porengröße/-verteilung und Wechselwirkungen zwischen Adsorbent und Adsorptiv liefern. Durch die physikalischen Eigenschaften des Fluids verdampft das in den Poren kondensierte Adsorptiv bei der Desorption spätestens bei einem relativen Druck von ca. $0,42 p/p_0$, weswegen alle Hysteresen idealerweise bei diesem Druck schließen.

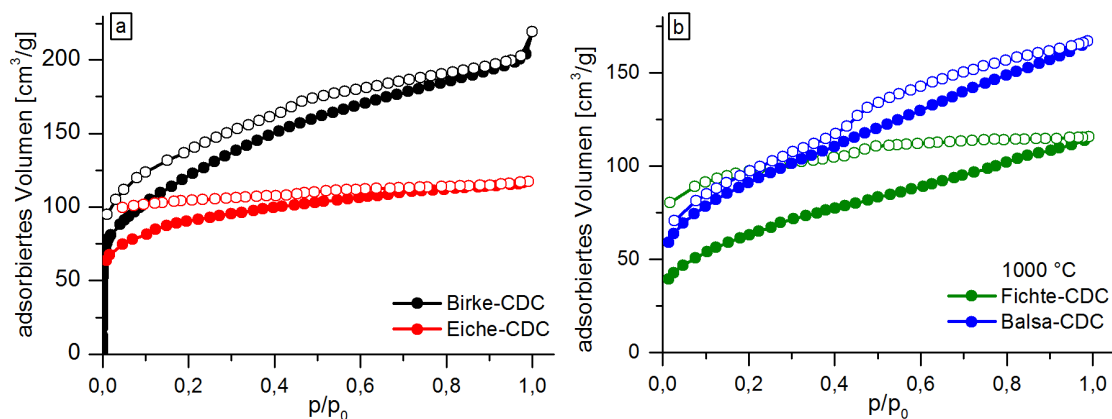


Abbildung 4.24.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von Eichen-CDC und Birken-CDC (a), sowie von Fichten-CDC und Balsa-CDC, chloriert bei 1000 °C (b).

Holz-CDC-Materialien zeichnen sich durch ihre hierarchische Struktur mit Mikro-, Meso- und Makroporen aus. Mikro- und Mesoporen können dabei mittels Stickstoffphysisorption detektiert werden. Einige synthetisierte Holz-CDCs zeigen in Stickstoffphysisorptionsmessungen untypische Isothermenformen (Abbildung 4.24). Hierbei werden auch bei tiefen Drücken unter $0,4 p/p_0$ bis unter $0,05 p/p_0$ Unterschiede zwischen Adsorptions- und Desorptionsast beobachtet. Die spontane Desorption des Adsorptivs durch den *cavitation*-Effekt bei $0,42 p/p_0$ setzt aber auch bei diesen Proben ein, nur dass der Desorptionsast nicht auf das Niveau des Adsorptionsastes absinkt. Das beschriebene Phänomen tritt vorrangig bei dickwandigen Holzarten, wie Eiche und Buche, auf. Aber auch bei anderen Holzarten treten unter bestimmten Synthesebedingungen nicht schließende Hysteresen auf. Besonders ausgeprägt ist dies bei hohen Chlorierungstemperaturen, wie beispielsweise bei Fichten- und Balsaholz bei 1000 °C und bei der Verwendung von nativen Holzmonolithen, wie beispielsweise Birke. Zur weiteren Untersuchung wurden exemplarisch natives Eichen-CDC und Birken-CDC, synthetisiert durch Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung und Chlorierung bei 800 °C, ausgewählt.

Bei Stickstoff handelt es sich um ein zweiatomiges Molekül, welches ein Quadrupolmoment besitzt und daher spezifische Wechselwirkungen mit dem Adsorbent aufbauen kann [132]. Besondere Auswirkungen hat dies bei Materialien mit vielen Hydroxylgruppen und polaren Oberflächen, wie Zeolithen. Durch die spezifischen Wechselwirkungen des Stickstoffs mit

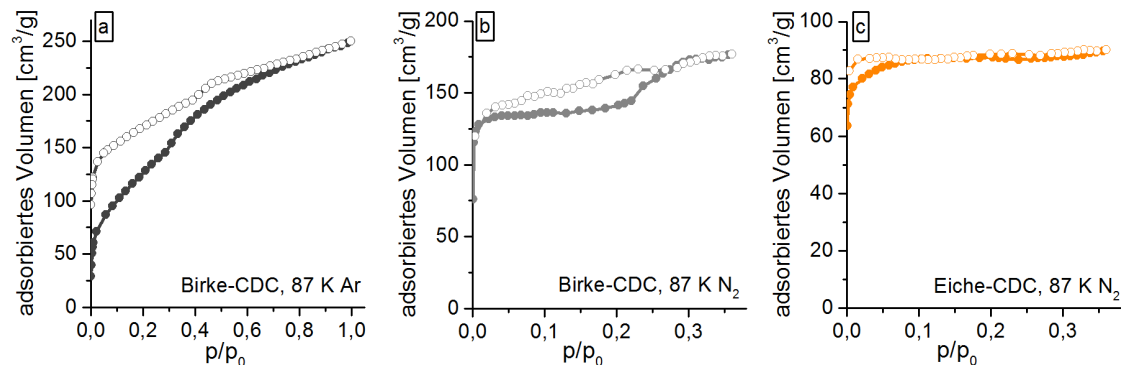


Abbildung 4.25.: Argonphysisorptionsmessung (87 K) von Birken-CDC (a). Stickstoffphysisorptionsisothermen bei 87 K von Birken-CDC (b) und Eichen-CDC (c).

den polaren Oberflächengruppen kommt es zu einer bevorzugten Ausrichtung und veränderten Anlagerung des Moleküls auf der Oberfläche, wodurch die spezifische Oberfläche dieser Materialien mittels BET-Auswertung bis zu 20 % fehlerbehaftet ist [16]. Zudem kann es durch auftretende Wechselwirkungen zu untypischen Isothermenverläufen kommen. In diesen Fällen ist Argon, welches kein Quadrupolmoment besitzt und nur schwache Fluid-Porwand-Wechselwirkungen ausbildet, als Adsorptiv vorzuziehen. Bei Kohlematerialien mit keinen/wenigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche können störende Einflüsse über die Wechselwirkungen des Stickstoffs mit dem Adsorbent größtenteils vernachlässigt werden [132]. Nichtsdestotrotz wurden Argonisothermen (Abbildung 4.25 a) aufgenommen, um auch für die hergestellten Holz-CDC-Materialien einen Einfluss von Adsorptiv-Adsorbent-Wechselwirkungen auf die Isothermenform auszuschließen. Ebenso wie bei den Stickstoffphysisorptionsmessungen ist eine untypische, nicht schließende Hysterese zu beobachten, die sogar deutlich ausgeprägter als bei Stickstoff erscheint. Das beobachtete Hysteresenphänomen ist daher nicht auf Adsorbent-Adsorptiv-Wechselwirkungen zurückzuführen und muss in der Struktur des Holz-CDCs begründet liegen. Ein guter Hinweis auf kinetisch gehemmte Sorptionsprozesse liefern Physisorptionsexperimente bei erhöhten Temperaturen. Hier werden durch die schnellere Bewegung der Teilchen kinetische Effekte deutlich minimiert. Die Stickstoffphysisorptionsisotherme von Birken-CDC, aufgenommen bei 87 K (Abbildung 4.25 b), zeigt im Bereich $p/p_0 > 0,25$ lediglich eine geringe Differenz zwischen Ad- und Desorptionskurve. Noch deutlicher wird dies bei Eichen-CDC (Abbildung 4.25 c), welches im Bereich $p/p_0 > 0,05$ ein nahezu identisches Ad- und Desorptionsverhalten und erst bei relativen Drücken $< 0,05$ den bereits beobachteten Unterschied zwischen Ad- und Desorptionsast zeigt. Dies ist ein starkes Indiz, dass es sich bei der Verringerung der nicht schließenden Isothermen bei Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen bei Temperaturerhöhung um 10 K um ein kinetisches Phänomen handelt.

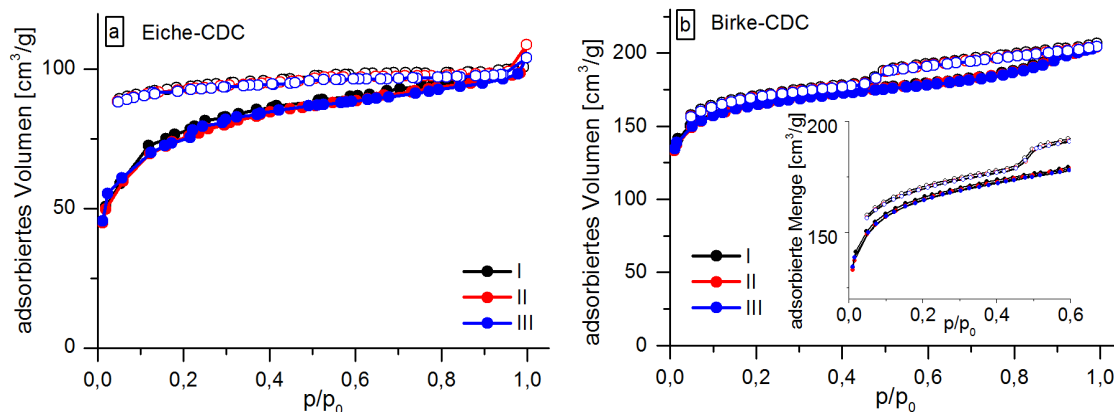


Abbildung 4.26.: Wiederholte Stickstoffphysisorptionsmessungen (77 K) an Eichen-CDC (a) und Birken-CDC (b). Inset zeigt eine vergrößerte Aufnahme von Birken-CDC im relativen Druckbereich von 0 - 0,6.

Hysteresen in einem relativen Druckbereich unter $0,42 p/p_0$ sind bereits bei Polymeren oder metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) bekannt [20, 155]. Sie können auf eine strukturelle Änderung des Materials, hervorgerufen durch eine Verformung bzw. Flexibilität der Verbindung, zurückgeführt werden. Bisher sind allerdings keine flexiblen Kohlenstoffmaterialien bekannt. Auch Holz-CDCs weisen keine Flexibilität auf, die die auftretende Hystereseform erklären könnte. Das Phänomen muss daher im Stofftransport begründet liegen. Dabei kann eine gehinderte Adsorption (1) oder Desorption (2) vorliegen. Im Falle (1) muss die messtechnische Erfassung der Isothermen näher betrachtet werden. Zur Bestimmung der adsorbierten Gasmenge bei einem bestimmten Relativdruck wird softwarebedingt nach einer gewissen Zeit bzw. bei einer gewissen Druckdifferenz angenommen, dass sich das Gleichgewicht zwischen Adsorbent und Adsorptiv eingestellt hat. Bei sehr kleinen Druckdifferenzen durch sehr langsame Adsorptionen kann der Messpunkt allerdings frühzeitig erfasst werden, obwohl sich das System noch nicht im Gleichgewicht befindet. Eine Unterbestimmung der adsorbierten Gasmenge ist die Folge. Ist im Falle (2) der Desorptionsprozess gehindert, kann nicht die dem Gleichgewicht entsprechende Menge an Adsorptiv die Probe wieder verlassen. Es kommt daher zu einer Desorptionskurve, die gegenüber der Gleichgewichtskurve zu höheren adsorbierten Mengen verschoben ist (Ordinatenachse). In Abbildung 4.26 sind Wiederholungsmessungen des selben Birken-CDCs bzw. Eichen-CDCs zu sehen, wobei die Proben zwischen den einzelnen Stickstoffphysisorptionsmessungen nicht erneut mittels Vakuum bei erhöhter Temperatur aktiviert wurden um etwaige adsorbierte Gasmoleküle nicht zu entfernen. Befindet sich die Desorption nicht im Gleichgewicht, verbleiben noch

Gasmoleküle auf der Oberfläche des Adsorbent, welche nachfolgende Adsorptionsmessungen stören und so geringere Mengen Adsorptiv wieder adsorbiert werden können. Alle Wiederholungsmessungen zeigen jedoch einen zur ersten Messung identischen Verlauf mit identischer Hysterese, was nachweist, dass keine zusätzlichen Adsorptivmoleküle an der Oberfläche der Probe adsorbiert bleiben und sich die Desorption somit im Gleichgewicht befindet.

Da bei der Desorption keine Stofftransportlimitierungen auftreten, sollen in den folgenden Kapiteln Untersuchungen zu einer möglichen Stofftransportlimitierung der Adsorption/verlangsamten Adsorptionskinetik mittels Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen am Belsorp-HP und Temperaturantwortmessungen verschiedener Gase am Infrasp besprochen werden.

4.1.3.1. Belsorp-HP

Am Belsorp-HP wurden kinetische Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Eichen-CDCs und Birken-CDCs durchgeführt. In Abbildung 4.27 sind die Stickstoffphysisorptionsisothermen gemessen bei unterschiedlich langen Gleichgewichtszeiten des Eichen-CDCs dargestellt. Die maximale Gleichgewichtszeit des Gerätes liegt allerdings bei 10000 s, weswegen zur weiteren Verlängerung des Adsorptionsprozesses kleinere Messintervalle gewählt und so die effektive Adsorptionszeit verlängert wurde. Je länger die Adsorptionszeit, desto mehr Adsorptivmoleküle können adsorbiert werden. Die Desorption verläuft unabhängig von der gewählten Desorptionszeit, was die bereits besprochene Annahme, dass die Desorption nicht kinetisch gehemmt ist und sich im Gleichgewicht befindet, bestätigt.

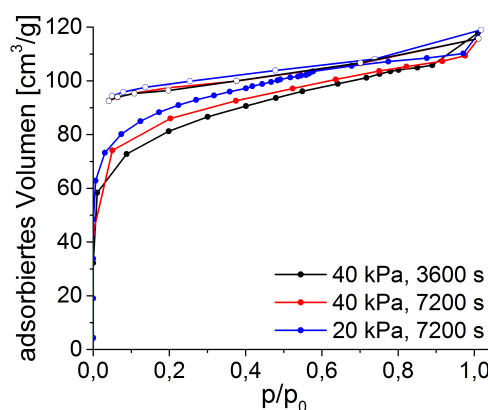


Abbildung 4.27.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von Eichen-CDC, aufgenommen bei unterschiedlichen Gleichgewichtszeiten und Mengen an zudosiertem Adsorptiv.

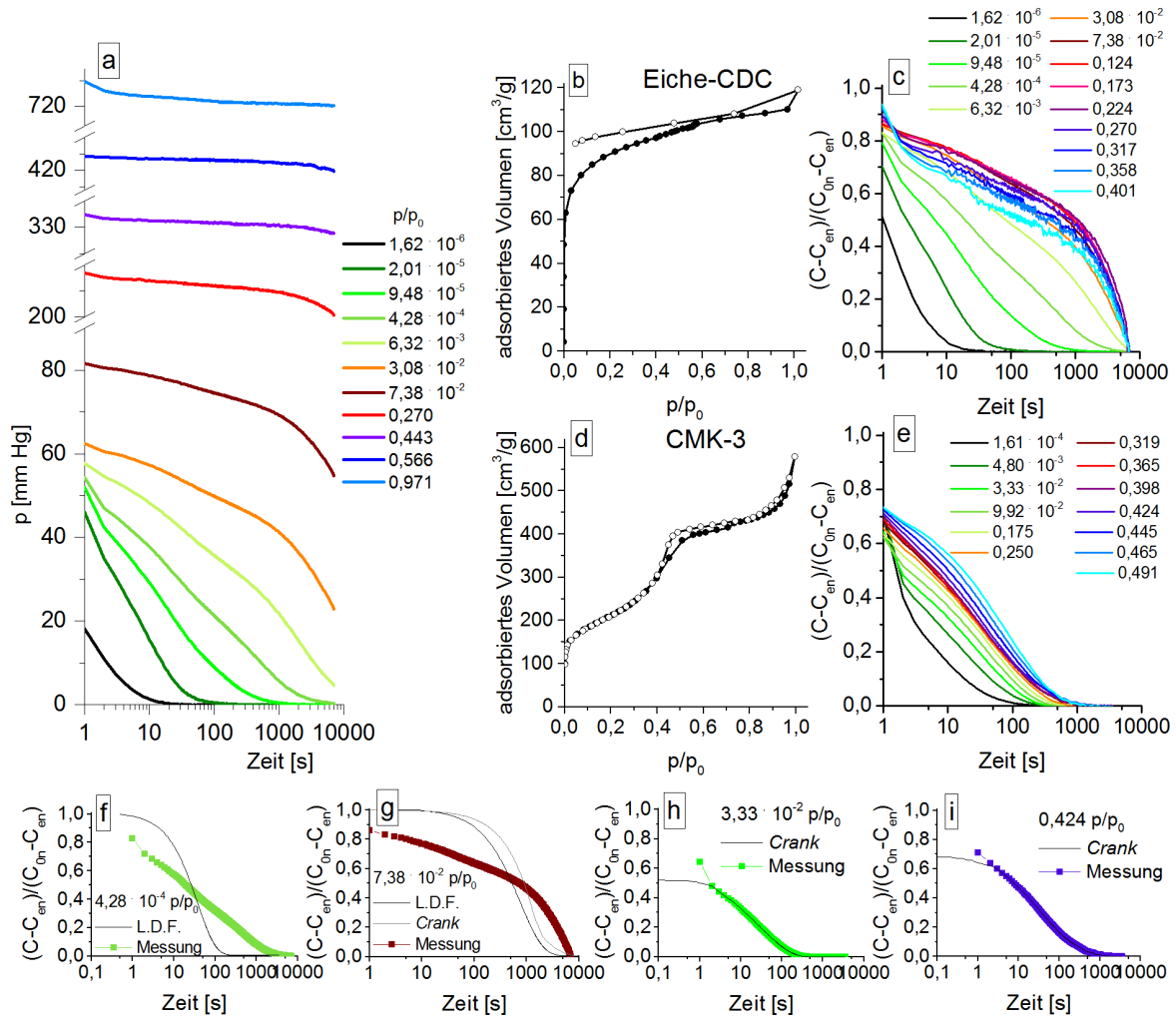


Abbildung 4.28.: Ausgewählte Druckabfallkurven (a) bei Stickstoffadsorption bei 77 K an Eichen-CDC (b). Stickstoffphysisorptionsisotherme (77 K) von CMK-3 (d) bei 20 kPa und 7200 s. Aus den Druckabfallkurven abgeleitete normierte Adsorptionskurven von Eichen-CDC (c) und CMK-3 (e). Ausgewählte Adsorptionskurven von Eichen-CDC (f, g) und CMK-3 (h, i) inklusive LDF- oder Crank-Approximation.

Der Adsorptionsprozess kann genauer über die in Abbildung 4.28 a dargestellten, logarithmisch aufgetragenen Druckabfallkurven beobachtet werden. Bei den ersten vier Adsorptionspunkten (bis zu $4,28 \cdot 10^{-4} p/p_0$) stellt sich ein Druckplateau ein. Hier kann von einem Gleichgewicht ausgegangen werden. Alle anderen Messpunkte zeigen sehr langsame Adsorptionen bei denen auch nach 7200 s keine Gleichgewichte eingestellt sind. Aufgrund der sehr geringen Druckunterschiede ist dies in den Druckabfallkurven nur schwer sichtbar. Zur kinetischen Betrachtung von Adsorptions- und Desorptionsprozessen werden daher auf die Start- und Endkonzentration (c_0 und c_e) normierte Druckabfallkurven verwendet (Abbildung 4.28 c).

Befindet sich der Sorptionsprozess im Gleichgewicht, verlaufen die dargestellten Kurven in ein Plateau bei 0 $(C - C_{\text{en}})/(C_{0n} - C_{\text{en}})$, wobei dann die Endkonzentration der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Bereits bei einem relativen Druck von $6,32 \cdot 10^{-3} p/p_0$ (Punkt 5) ist die Adsorption nach dem gewählten Zeitfenster von 7200 s nicht abgeschlossen. Vor allem in dem relativen Druckbereich in dem die Adsorptions- und Desorptionskurve merklich voneinander abweichen ($p/p_0 < 0,4$) ist noch eine starke Abnahme des Druckes bzw. der Adsorptivkonzentration durch die fortschreitende Adsorption zu sehen. Das Phänomen der auftretenden nicht schließenden Hysteresen in den gemessenen Stickstoffphysisorptionsisothermen ist also auf einer Unterbestimmung des Adsorptionsastes zurückzuführen, bedingt durch die sehr langsame Adsorptionskinetik. Dies wird noch deutlicher beim Vergleich mit einem Material bei dem die Adsorption nicht gehemmt ist, wie dem mesoporösen CMK-3 (Abbildung 4.28 d und e). Bereits nach 1000 s sind bei allen Messpunkten die Gleichgewichte zwischen Adsorbent und Adsorptiv eingestellt.

In der Literatur sind verschiedene Approximationen zur Beschreibung von Adsorptionskinetiken bekannt [156]. Stark verbreitet sind die *Linear Driving Force* (LDF)-Approximation und die Methode nach *Crank*, bei der es sich um ein Modell zur Diffusionsbeschreibung in homogenen Festkörpern handelt (*homogeneous solid diffusion model*, HSDM).

$$\frac{dq}{dt} = K_s a_p (q^* - q) \quad (4.1)$$

$$W(q - q_{0n}) = V(p_{0n} - p) \quad (4.2)$$

$$\alpha = \frac{V}{W \cdot H} \quad (4.3)$$

$$\frac{c - c_{\text{en}}}{c_{0n} - c_{\text{en}}} = 1 - \left(\frac{c_{0n} - c_{\text{en}-1}}{c_{0n} - c_{\text{en}}} \right) \left(\frac{1}{\alpha + 1} \right) \left[1 - \exp \left\{ -K_s a_p \left(\frac{\alpha + 1}{\alpha} \right) \cdot t \right\} \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.5)$$

$$\frac{c - c_{\text{en}}}{c_{0n} - c_{\text{en}}} = 1 - \left(\frac{c_{0n} - c_{\text{en}-1}}{c_{0n} - c_{\text{en}}} \right) \left(\frac{1}{\alpha + 1} \right) \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1) \exp(-q_n^2 \tau_s)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (4.6)$$

$$H = \text{Gleichgewichtskonstante (Henry)} [\text{cm}^3/\text{g}] \quad t = \text{Zeit [s]}$$

$$D_s = \text{Oberflächendiffusionskoeffizient} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad w = \text{Adsorbentmenge [g]}$$

$$V = \text{Gasphasenvolumen} [\text{cm}^3] \quad q = \text{adsorbierte Menge} [\text{cm}^3/\text{g}]$$

$$r = \text{Radius des Partikels [cm]} \quad p = \text{Druck [Pa]}$$

In der LDF wird ein Diffusionsgesetz erster Ordnung angenommen, bei dem die Diffusion lediglich durch den Konzentrationsgradienten und den Diffusionskoeffizienten ($K_s a_p$) beeinflusst wird, während nach *Crank* zusätzlich interpartikuläre Diffusion einbezogen wird. Über die in Gleichung 4.1 dargestellte Beziehung der Änderung der Adsorbentmenge über die Zeit kann unter Einbeziehung der Henry-Konstante für die LDF-Approximation der in Gleichung 4.4 formulierte Zusammenhang bestimmt werden.

Durch Einbeziehung der interpartikulären Diffusion beim HSDM ergibt sich der in Gleichung 4.5 dargestellte Zusammenhang, welche nach *Crank* als Gleichung 4.6 formuliert werden kann. Beide Gleichungen 4.4 und 4.6 ermöglichen die Bestimmung von Diffusionskonstanten $K_s a_p$ bzw. $q_m^2 \tau_s$. Die idealen Adsorptionsverläufe nach LDF und *Crank* spiegeln den realen Verlauf der Adsorptionskurven des CMK-3 perfekt wider (Abbildung 4.28 h, i). CMK-3 zeigt daher keine kinetisch gehemmten Adsorptionen, wie es auch schon durch die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes erwartet wurde. Beim Vergleich der normierten Adsorptionskurven des Eichen-CDCs mit den idealen Adsorptionsverläufen nach *Crank* und LDF sind allerdings deutliche Unterschiede sichtbar (Abbildung 4.28 f, g). Es ist nicht möglich mit diesen Methoden den Verlauf richtig darzustellen. Die Adsorptionskurven des Eichen-CDCs zeigen im untersuchten Zeitraum einen ähnlichen Verlauf wie die idealen Kurven in ihrem Anfangsbereich, was beweist, dass sich die Adsorption bei Eichen-CDC auch nach vollendeter Messzeit erst im Anfangsstadium befindet und damit stark kinetisch gehemmt ist. Auch bei dem untersuchten Birken-CDC tritt stark gehemmte Adsorption, sichtbar anhand der Verläufe der normierten Druckabfallkurven, auf (Abbildung 4.29 a). Im Kurvenverlauf sind zwei deutliche Abnahmen zu beobachten, was den Schluss zulässt, dass im Birken-CDC zwei unterschiedlich schnelle Adsorptionsvorgänge ablaufen. Der erste Prozess stimmt dabei recht gut mit dem idealen, nicht kinetisch gehemmten Verhalten (nach *Crank*) überein. Der zweite Prozess setzt später ein, verläuft deutlich langsamer und befindet sich nach der gemessenen Adsorptionszeit noch nicht im Gleichgewicht. Dies lässt auf zwei unterschiedliche Poren bzw. Porenzugänglichkeiten im Birken-CDC schließen. Gut zugängliche Poren, in welchen das Adsorptiv ungehindert eindringen und adsorbieren kann, werden durch den Anfangsverlauf der Kurve repräsentiert. Zusätzlich sind im Birken-CDC Poren vorhanden in die der Stickstoff nur langsam eindringen/adsorbieren kann, welche durch den zweiten Kurventeil veranschaulicht werden.

Zur näheren Aufklärung des Phänomens wurden aus Physisorptionsuntersuchungen Porengrößenverteilungen ermittelt. Hierbei ist zu beachten, dass durch die Unterbestimmung des Adsorptionsastes bei der Stickstoffphysisorption dieser nicht für die Ermittlung der Porengrößenverteilung mittels QSDFT-Methode genutzt werden kann. Es wurde daher auf den Desorptionsast zurückgegriffen. In der Porengrößenverteilung in Abbildung 4.29 c sind

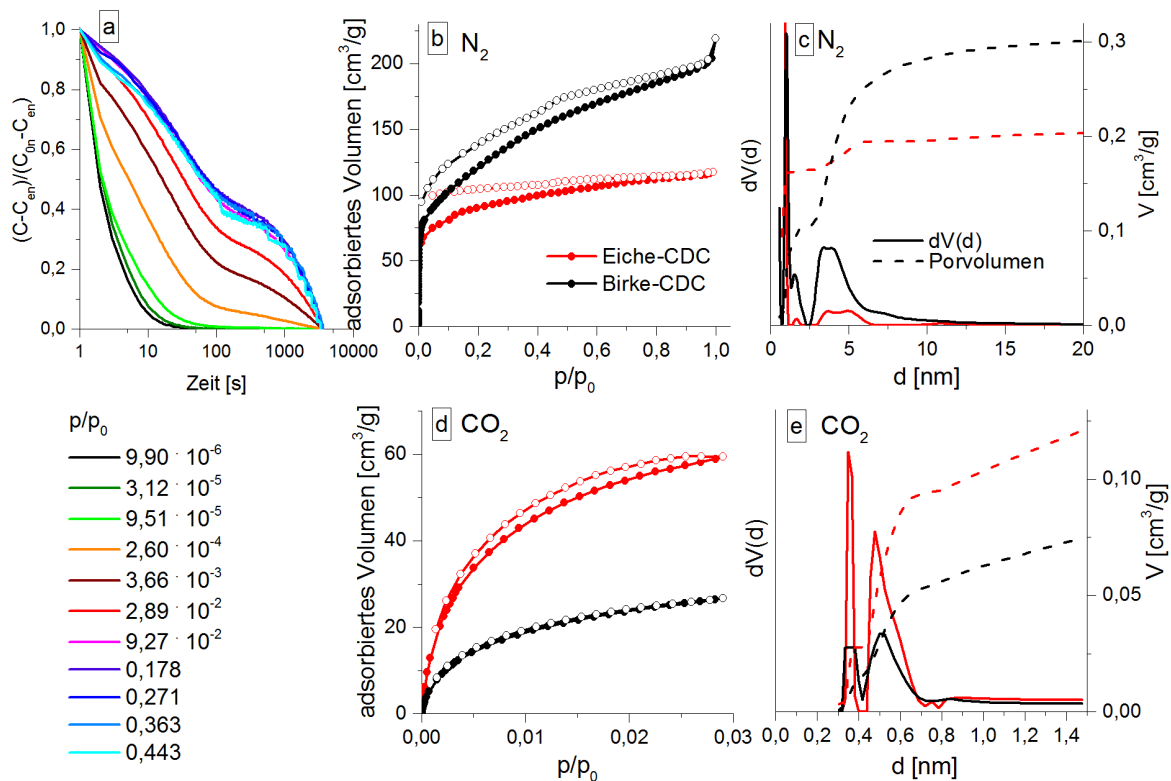


Abbildung 4.29.: Normierte Druckabfallkurven von Birken-CDC (a). N_2 (b, c) und CO_2 (d, e) Physisorptionsisothermen und resultierende Porengrößenverteilungen von Eichen-CDC (rot) und Birken-CDC (schwarz).

Mesoporen bis 10 nm und ein hoher Anteil an Mikroporen, welcher 0,124 cm³/g Porenvolumen entspricht, zu sehen. Bedenkt man das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Mikroporen, wird deren hoher Einfluss bei Adsorptionsuntersuchungen deutlich. Zur Bestimmung von Mikroporenverteilungen werden Kohlenstoffdioxidmessungen bei 273 K genutzt (Abbildung 4.29 d). Anders als bei den Stickstoff- und Argonuntersuchungen ist hier keine offene Hysterese, aufgrund der schnelleren Diffusionsraten des CO_2 bei 273 K, zu beobachten. Die über Kohlenstoffdioxidmessungen mittels NLDFT-Methode ermittelte Porengrößenverteilung zeigt einen hohen Anteil an Submikroporen < 0,4 nm und Ultramikroporen < 0,7 nm im Birken-CDC (Abbildung 4.29 e). Diese kleinen Poren sind die Ursache für die langsame Adsorption des Stickstoffs bei 77 K und den dadurch auftretenden untypischen Isothermenverlauf in den Stickstoffphysisorptionsisothermen.

Wie bereits in der Literatur bekannt, können mittels Stickstoff (77 K) und Argon (87 K) Poren < 1 nm nur sehr schwierig und unter 0,5 nm nicht bestimmt werden. Dies liegt zum Einen an den tiefen Drücken die nötig wären (10^{-7} - 10^{-5} p/p_0), um diese Poren zu füllen und zum Anderen an den sehr langsamen Diffusionsraten in diesem Temperatur- und Druckbereich.

Diese werden durch die schmalen Porendurchmesser der Sub- und Ultramikroporen bedingt, welche je nach Geometrie der Pore nicht größer als zwei bis drei Moleküldurchmesser sind. Es sind so sehr lange Messzeiten zur Gleichgewichtseinstellung notwendig [16, 18]. Der hohe Anteil an Ultra- und Submikroporen in den Holz-CDC-Materialien und deren hohe spezifische Oberfläche haben daher großen Einfluss auf die Stickstoffisotherme und sind Ursache für das auftretende Hysteresenphänomen bzw. den Unterschied zwischen Ad- und Desorptionsast auch im niedrigen relativen Druckbereich. Je höher der Anteil an kleinen Poren, desto größer ist deren Einfluss und desto stärker ist dieses Isothermen-Phänomen ausgeprägt. Dies zeigt sich an Eichen-CDC, welches einen sehr hohen Anteil an Sub- und Ultramikroporen und eine deutliche Differenz zwischen Ad- und Desorption besitzt, sowie bei Holz-CDC-Proben, welche bei hohen Temperaturen chloriert wurden. Wie in der Literatur bereits bekannt [3, 154] führt hier die einsetzende Graphitisierung des Materials zur vermehrten Bildung sehr kleiner Poren, welche für Stickstoff bei 77 K nur bedingt zugänglich sind. Alle bei 1000 °C chlorierten Holz-CDCs besitzen einen hohen Anteil an Sub- und Ultramikroporen (Abbildung A.7) und daraus resultierend eine stark geöffnete Isothermenform.

Über die Belsorp-HP-Messungen konnte gezeigt werden, dass das auftretende Phänomen der nicht schließenden Isothermen auf eine verlangsamte Stickstoffadsorption, hervorgerufen durch die Porenstruktur der Holz-CDC-Proben, zurückzuführen ist.

4.1.3.2. Infrasorp

Über klassische Physisorptionsuntersuchungen konnte die bei einigen Holz-CDCs auftretende offene Isothermenform auf Diffusionslimitierungen in sehr kleinen Poren zurückgeführt werden. Dabei war ein hoher apparativer und zeitlicher Aufwand nötig. Besonders für die Aufnahme der Druckabfallkurven bei langen Gleichgewichtszeiten waren Messzeiten von mehreren Tagen bis Wochen notwendig. Die neue Infrasorp-Technik, bei der Temperaturantwortkurven vom Ad- und Desorptionsprozess aufgenommen werden, stellt dagegen eine Methode dar, bei welcher bereits nach wenigen Sekunden bis Minuten Aussagen über die porösen Stoffeigenschaften möglich sind. Arbeiten von Wöllner und Leistner et al. [138, 139] zeigten Korrelationen zwischen spezifischer Materialoberfläche und Porengrößenverteilung zum Messsignal, sowie die Möglichkeit über die Nutzung verschiedener Gase die Porengrößenverteilung von Stoffen mittels Infrasorp-Technik abzuschätzen. Im folgenden Abschnitt soll nun geprüft werden, ob über die Infrasorp-Technik der diffusionslimitierende Effekt in den Holz-CDC-Materialien ebenfalls nachgewiesen werden kann. Dazu wurden die bereits im vorangegangenen Kapitel besprochene Eichen- und Birken-CDC-Probe, synthetisiert aus nativen Holzmonolithen mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung und 800 °C Chlorierungstemperatur,

ausgewählt. Des Weiteren wurde CMK-3 untersucht. Die Messsignale mit Kohlenstoffdioxid, Ethan und *n*-Butan als Testgas sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Wiederholte Ad- und Desorptionszyklen (auch mit verlängerten Desorptionszeiten) führten zu identischen Kurvenformen und Flächen, womit die bereits über klassische Physisorptionsuntersuchungen ungehinderte Desorption von Gasmolekülen bestätigt wurde. Bei CO₂-Messungen mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten wurden bei allen Proben Verschmälerungen der Kurven mit zunehmender Geschwindigkeit beobachtet, wobei die Fläche unter den Temperaturkurven, welche proportional zur adsorbierten Gasmenge ist, für alle untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten konstant blieb. Dies entspricht dem idealen Verhalten. Je schneller das Gas fließt, desto höher ist die Konzentration des Adsorptivs, was sich in einem steileren Anstieg der Temperaturkurve äußert. Der schnellere Gasstrom führt allerdings auch zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichtes und so zu einem schnelleren Abfall des Temperatursignales. Die Lage des Gleichgewichtes und damit die adsorbierte Gasmenge wird dabei nicht von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst.

Eichen-CDC zeigt eine deutlich höhere CO₂-Aufnahme als CMK-3 oder Birken-CDC, was auf den hohen Anteil an Mikro- und Submikroporen im Bereich von 0,3 - 1 nm zurückzuführen ist. Die Poren des CMK-3 und Birken-CDCs sind aufgrund der ähnlichen sehr spitzen Verläufe der Abfallkurven beider Proben vergleichbar gut zugänglich. Die leicht abgeflachte Kurve des Eichen-CDCs entsteht durch den hohen Anteil an Poren im Größenbereich der Molekülgröße von CO₂ (3,24 Å [157]) und der damit einhergehenden sehr langsamen Diffusion in diesen Poren.

Beim größeren Ethanmolekül ergibt sich ein anderes Bild. CMK-3 kann die größte Menge an C₂H₆ adsorbieren. Birke-CDC und Eiche-CDC zeigen nur eine geringe Aufnahme, wobei deren Adsorptionsverhalten sich stark unterscheiden. Die Temperaturkurve beim Birken-CDC ist gegenüber dem CMK-3 leicht verbreitert und weist auf eine teilweise verlangsamte Adsorption in den Poren hin. Beim Eichen-CDC werden dagegen ein nur sehr langsam einsetzendes Maximum und ein sehr langsamer Abfall beobachtet, hervorgerufen durch die schlechte Zugänglichkeit der Poren für Ethan und die dadurch auftretende Stofftransportlimitierungen und langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes. Ethan kann aufgrund seiner Größe von 3,988 × 4,755 Å [157] in die Submikroporen beider Holz-CDC-Materialien nicht eindringen, was die deutlich geringe Aufnahme von Ethan gegenüber CO₂ erklärt. Zudem ist die Diffusion in den kleinen Ultramikroporen von 0,4 - 0,6 nm aufgrund der Größe des Ethanmoleküls stark verlangsamt, wodurch die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes gegenüber CMK-3, welches nur einen sehr geringen Anteil an Poren < 0,8 nm aufweist, deutlich verlangsamt ist. Der im Gegensatz zum Birken-CDC höhere Anteil an 0,4 - 0,6 nm Poren des Eichen-CDCs äußert sich in einer stark abgeflachten Kurvenform. Einen weiteren

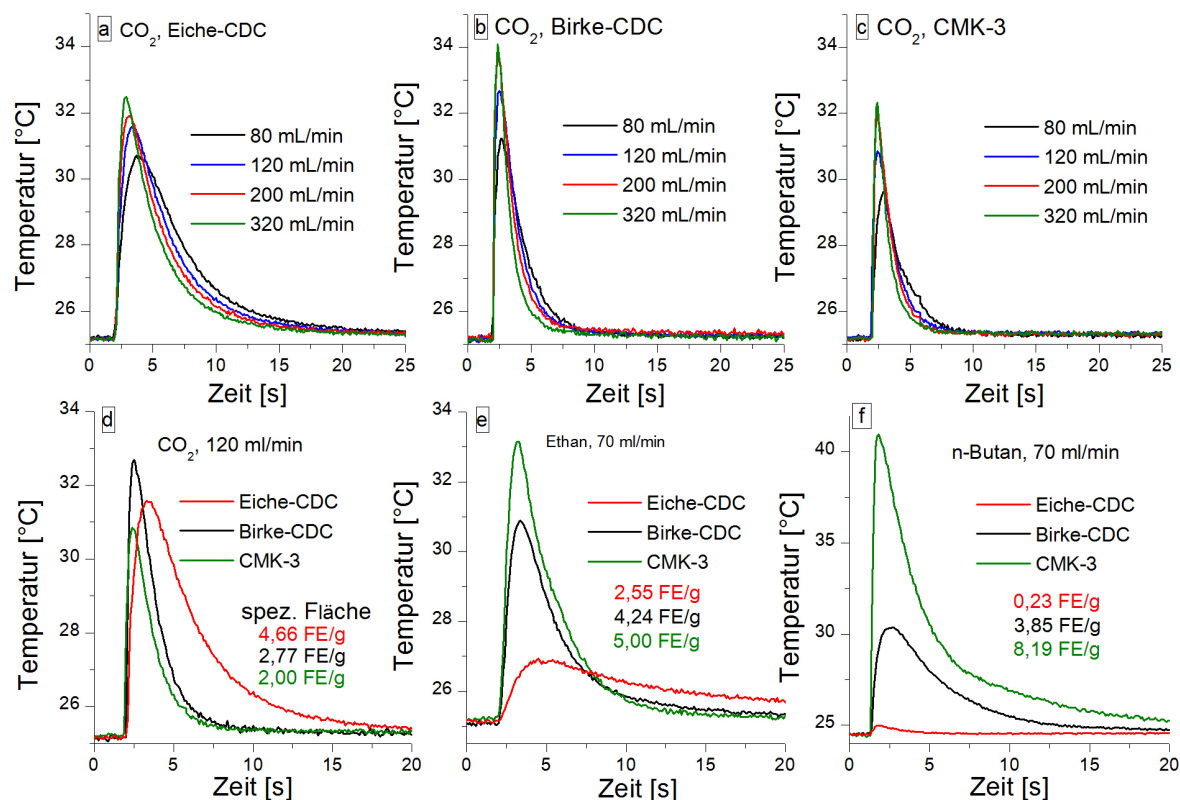


Abbildung 4.30.: Temperaturabfallkurven bei Adsorption von CO_2 an Eiche-CDC (a), Birke-CDC (b) und CMK-3 (c) bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten. Temperaturabfallkurven inklusive spezifischer Signalflächen bei Adsorption von CO_2 (d), Ethan (e) und *n*-Butan (f) an Eiche-CDC, Birke-CDC und CMK-3 bei 120 ml/min bzw. 70 ml/min Strömungsgeschwindigkeit.

stofftransportlimitierenden Aspekt bilden am Poreneingang prä-adsorbierte Gasmoleküle. Diese adsorbierten Moleküle verengen bzw. blockieren den Poreneingang und verlangsamen die Einstellung des Gleichgewichts, bzw. können zur vollständigen Blockade der Poren führen. Deswegen wird trotz des hohen Anteils an Ultramikro- und Mikroporen ($< 1 \text{ nm}$) nur eine moderate Menge an adsorbiertem Ethan detektiert. Flaschenhalsporen, bei denen die größere innenliegende Pore lediglich durch Submikroporen erreichbar ist, führen ebenfalls zu einer geringeren Ethanaufnahme.

Beim größeren *n*-Butan-Molekül, welches unter den Messbedingungen Poren im Bereich von 0,5 bis 6 nm füllt, kann wiederum das stärkste Temperatursignal beim CMK-3 detektiert werden. Birke-CDC liefert hier ein deutlich höheres Messsignal als Eiche-CDC, was aufgrund des deutlich höheren Anteils an Poren im untersuchten Messbereich auch erwartet wurde. Eine Aussage über die Kurvenform ist aufgrund des sehr geringen Temperatursignales bei Eichen-CDC nur bedingt möglich, eine Verbreiterung liegt allerdings auch hier vor. Diese

wurde durch den hohen Anteil an Poren < 1 nm und die daraus resultierenden starken Stofftransportlimitierungen des *n*-Butans ($4,150 \times 8,240$ Å [157]) erwartet. Auch Birken-CDC zeigt hier eine Verbreiterung des Signales, was auf eine erschwerte Diffusion des *n*-Butan-Moleküls in den Poren des Materials hinweist. Anhand der ermittelten Porengrößenverteilungen der Holz-CDC-Materialien waren stärkere Temperatursignale bzw. größere Flächen unter den Signalen erwartet worden, was auf blockierte Poren hinweist. Es scheint demnach in den Holz-CDC-Materialien, welche nicht schließende Isothermen aufweisen, größere Poren zu geben, welche lediglich durch kleinere Poren erreichbar sind. Diese Flaschenhalbsporen besitzen im Eichen-CDC Poreneingänge, in welchen die Diffusion des Ethans bereits stark erschwert wird und für *n*-Butan kaum passierbar sind. Es ist daher anzunehmen, dass einige Meso- und größere Mikroporen im Material lediglich über Ultra- oder Submikroporen erreichbar sind. Auch im Birken-CDC sind Flaschenhalbsporen vorhanden, welche über sehr schmale Poreneingänge im Ultra- und Submikro-Porenbereich verfügen und so die Diffusion in die deutlich größeren Poren behindern (Abbildung 4.31).

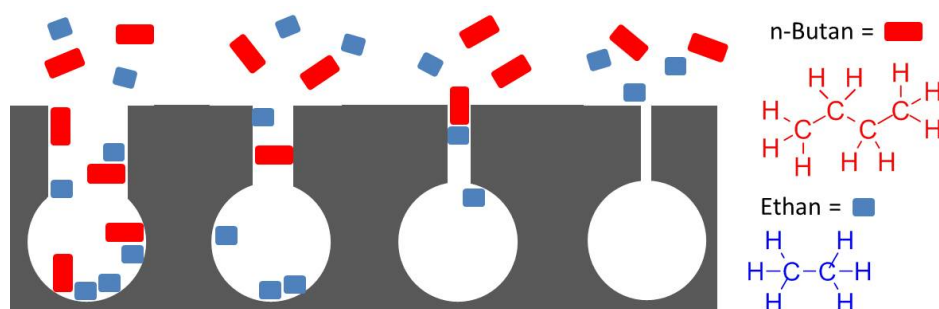


Abbildung 4.31.: Schematische Darstellung der *n*-Butan- und Ethanadsorption an verschiedenen Flaschenhalsporen. Poren mit größeren Poreneingängen über 0,9 nm sind für beide Testgase zugänglich. Poren mit Poreneingängen zwischen 0,8 und 0,4 nm sind für Ethanmoleküle gut zugänglich, *n*-Butanmoleküle können dagegen nur in einer favorisierten Richtung in die Pore sehr langsam diffundieren. Poren unter 0,4 nm sind für beide Gase nicht zugänglich.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es über die klassische Physisorptionsmessung, wie über die neue Infrisorp-Technik möglich war, Diffusionslimitierungen in Holz-CDC-Materialien festzustellen. Druckabfallkurven der Adsorption von Stickstoff über einen längeren Zeitraum zeigten eine starke kinetische Hemmung der Adsorption, welche zur Unterbestimmung des adsorbierten Volumens/Adsorptionsastes in den Stickstoffphysisorptionsmessungen und somit zu offenen Isothermenformen führte. Die stark verlangsamte Adsorption im kleinen relativen Druckbereich ist dabei auf den hohen Anteil an Sub- und Ultramikroporen in den Materialien zurückzuführen. Infrisorpmessungen verschiedener Gase machen zudem deutlich, dass größere Poren lediglich über sehr enge Poreneingänge verfügen (Flaschenhalsporen)

und so für verschiedene größere Gasmoleküle, wie *n*-Butan nicht zugänglich sind. Holz-CDCs könnten daher interessante Materialien für die Gastrennung besonders kleiner Moleküle sein, da diese im Gegensatz zu größeren Gasen ungehindert in den Poren adsorbieren können.

4.1.4. Zwischenfazit I

Über die neuentwickelte, einfache, zweistufige Synthese aus Imprägnierung und Chlorierung ist es erstmals möglich, Holz als Strukturtemplat mit carbidabgeleiteten Kohlenstoffen zu kombinieren. Dabei gehen sowohl die makroporöse Natur des Holzes wie auch der mikroporöse Charakter des CDCs in das finale amorphe Kompositmaterial ein. Allerdings wird aufgrund des bevorzugten Flüssigkeitstransportes durch die Holztüpfel eine inhomogene Füllung der Holzstruktur mit CDC-Material beobachtet. Auch die makroskopische Form des Holzes bleibt während des gesamten Prozesses erhalten, wodurch anschließende Behandlungsschritte zur Bildung von Formkörpern vermieden werden. Die resultierenden hierarchischen Kohlenstoffmaterialien weisen Makro-, Meso- und Mikroporen auf, wobei deren Gehalt und Anordnung stark von den gewählten Imprägnierparametern, der Templatform, der Holzart und der Chlorierungstemperatur abhängen. Dabei wurde die in der Literatur beobachtete Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und der Porengröße von der Chlorierungstemperatur bestätigt und 800 °C als optimale Chlorierungstemperatur identifiziert. Besonders bei hohen Chlorierungstemperaturen und Hölzern mit dicken Zellwänden treten dabei nicht schließende Hysteresereformen in den Stickstoffphysisorptionsisothermen auf. Diese konnten auf die kinetisch gehemmte Adsorption aufgrund hoher Gehalte an Ultra- und Submikroporen im CDC-Material zurückgeführt werden. Bei allen Hölzern wurden lineare Zusammenhänge zwischen infiltrierter Polycarbosilanmenge, resultierendem CDC-Gehalt und damit spezifischer Oberfläche des Holz-CDCs identifiziert, welche die Variation der porösen Eigenschaften in einem breiten Bereich zulassen. Hohe Oberflächen sind allerdings nur bei hohen Füllgraden möglich, welche dann zur zunehmenden Zusetzung der Makroporen und zur Einschränkung des Stofftransportsystems führen. Beim Vergleich der unterschiedlichen Holzarten ist zusammenfassend festzustellen, dass sich Nadelholz-CDCs durch enge Makroporenverteilungen auszeichnen, allerdings nur moderate Oberflächen bis 600 m²/g besitzen. Aufgrund der unterschiedlichen Tüpfelanzahl und Wandstärken im Früh- und Spätholz bilden sich sehr unregelmäßige Strukturen. Laubhölzer, wie Eiche und Buche, die sich durch große Wandigkeiten, also große mittlere Wand-Lumen-Verhältnisse, auszeichnen, sind für die Synthese von Holz-CDC-Materialien nur bedingt geeignet. Starke Diffusionslimitierungen durch die dicken Zellwände ermöglichen nur eine geringe Infiltration von CDC-Material und resultieren in geringen spezifischen Oberflächen. Sollen höhere Oberflächen erzielt werden, muss hier auf eine wiederholte Imprägnierung zurückgegriffen werden. Aus Birken- und Balsaholz sind

aufgrund der dünnen Zellwände CDC-Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ realisierbar. Dabei kann im Falle des Balsaholzes lediglich die native Form als Templat genutzt werden. Anders als bei pyrolysiertem Balsaholz, welches aufgrund seiner Verformung nur geringe Oberflächen zeigt, wird durch die Verwendung von pyrolysiertem Birkenholz anstatt der nativen Form eine deutliche Erhöhung der spezifischen Oberfläche und des Nanoporenvolumens erzielt. Damit sind bei allen Hölzern Optimierungen der spezifischen Oberfläche, der Porenvolumina und der Porengrößen über die Veränderung der Syntheseparameter in einem gewissen Bereich möglich.

Aufgrund der hohen Vielfalt einsetzbarer nachhaltiger Holztemplate und der einfachen, kostengünstigen, zweistufigen Synthese, welche die Möglichkeit zur einfachen Optimierung/Anpassung der porösen Eigenschaften bietet, können hierarchische Kohlematerialien applikationsgezielt synthetisiert werden und bieten so ein breites Anwendungspotential.

4.2. Lösungsmittelaustausch zur Vorbehandlung von Nadelhölzern

In Kapitel 4.1 wurde die Synthese von hierarchisch strukturierten Holz-CDC-Materialien unter Verwendung verschiedener Laub- und Nadelhölzer gezeigt. Zwischen den einzelnen Nadelholzarten wurden aufgrund des ähnlichen strukturellen wie chemischen Aufbaus, dabei kaum Unterschiede im Verhalten festgestellt. Mit dem untersuchten Fichten- und Kiefernholz werden Holz-CDC-Materialien in Abhängigkeit der Syntheseparameter mit spezifischen Oberflächen von 400 bis $620 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von $0,3$ bis $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten. Damit zeigen diese Materialien deutlich geringere Oberflächen und Porenvolumina als bspw. Birken-CDC. Verschlossene Tüpfel sind ein Grund für den geringen Gehalt an infiltriertem Polycarbosilan und damit an CDC-Material im Endprodukt. Ein höherer Gehalt an geöffneten Tüpfeln sollte die Imprägnierbarkeit des Holzes daher verbessern.

Beim Tüpfelverschluss legt sich der Torus des Tüpfels an die Randwulst an und verschließt so den Porus, wodurch der Durchfluss von Flüssigkeiten stark reduziert oder sogar komplett verhindert wird. Das Vorhandensein eines Tori ist daher Grundvoraussetzung für den Tüpfelverschluss und kann daher nur bei Hoftüpfeln beobachtet werden. Das Phänomen und dessen Auswirkungen sind folglich vorrangig auf Nadelhölzer, aufgrund deren großer Zahl an Hoftüpfeln, beschränkt. Die Ursachen für einen Tüpfelverschluss sind vielfältig, wobei Druckänderungen und die Verdampfung von Holzfeuchte am häufigsten auftreten. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die Adhäsion sind dabei wichtige Einflussfaktoren. Je geringer die Oberflächenspannung der aus dem Holz zu entfernenden Flüssigkeit, desto

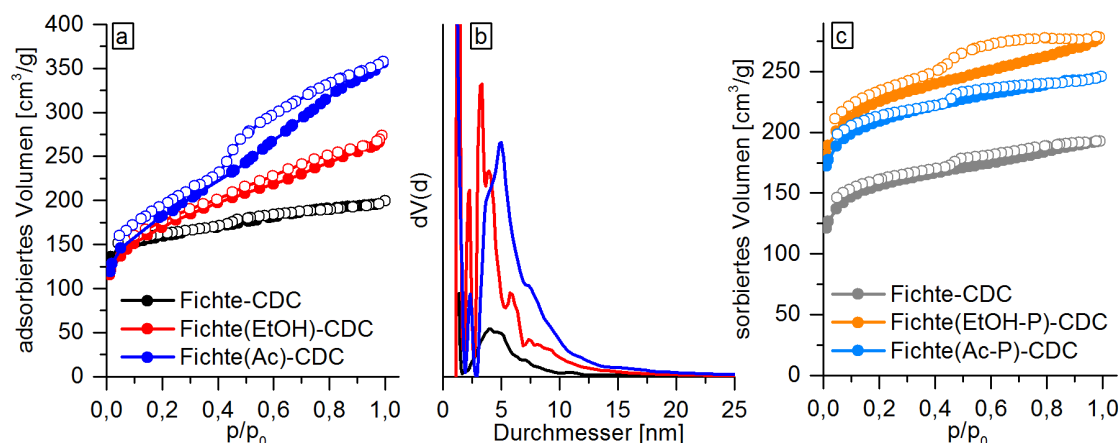


Abbildung 4.32.: Stickstoffphysorptionsisothermen (77 K) (a) und Porengrößenverteilung (b) von Fichten-CDCs hergestellt aus Ethanol- und Aceton-behandeltem, sowie unbehandeltem Fichtenholz. Stickstoffphysorptionsisothermen (77 K) von Fichten-CDCs aus pyrolysierten lösungsmittelbehandelten Fichten-templaten (c).

geringer ist die Neigung zum Tüpfelverschluss [151, 152, 158]. Während die Oberflächenspannung für den Kontakt des Tori mit der Randwulst sorgt, sind Adhäsionskräfte für den Verbleib des Tori in dieser Stellung verantwortlich. Da die Adhäsion des Tori an der Randwulst auf Wasserstoffbrückenbindungen basiert, kann ein bleibender Tüpfelverschluss durch Trocknung ausgehend von bestimmten organischen Lösungen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht fähig sind, verhindert werden. Untersuchung von Petty [159] zeigten beispielsweise, dass durch Vorbehandlung von Fichtenholz mit Aceton oder Methanol bis zu 200 % höhere Aufnahmen von Petroleumdestillat möglich sind.

Es wurden frische Hölzer, welche noch ausreichend Holzfeuchte und daher offene Tüpfel besaßen, über Soxhlet-Extraktion mit Aceton oder Ethanol behandelt und anschließend getrocknet. Diese werden im Folgenden als Fichte(EtOH) bzw. Fichte(Ac) bezeichnet. Die erhaltenen Monolithe waren in ihrer Form stabil, wiesen jedoch eine leichte Entfärbung, vor allem bei der Behandlung mit Aceton auf. Aceton kann aufgrund seiner guten Lösekraft Gerbstoffe aus dem Holz entfernen. Anschließend wurden einige der erhaltenen Monolithe bei 800 °C pyrolysiert. Diese Holztemplate wurden, wie ihre unpyrolysierten Pendanten mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung imprägniert, pyrolysiert und chloriert. Die aus vorbehandelten Hölzern entstandenen Fichten-CDCs werden im Folgenden mit Fichte(EtOH)-CDC und Fichte(Ac)-CDC abgekürzt, bzw. Fichte(EtOH-P)-CDC und Fichte(Ac-P)-CDC wenn vorbehandelte pyrolysierte Holzmonolithen als Templat genutzt wurden. Die Stickstoffphysorptionsisothermen Ethanol oder Aceton vorbehandelter Holz-CDCs sind in Abbildung 4.32 zu sehen.

Sowohl Aceton-, als auch Ethanol-vorbehandelte Fichten-CDCs zeigen höhere spezifische Oberflächen als Proben aus unbehandeltem Fichtenholz. Bei Fichten-CDCs aus nativen Holzmonolithen wird dabei nur eine geringe Steigerung der spezifischen Oberfläche durch die Vorbehandlung von $530 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $600 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $650 \text{ m}^2/\text{g}$ für Fichte(Ac)-CDC bzw. Fichte(EtOH)-CDC beobachtet. Auffällig ist hier jedoch die deutliche Änderung der Isothermenform. Die vorbehandelten Fichten-CDCs weisen breitere Porengrößenverteilungen und größere Mesoporen bis 20 nm auf. Der erkennbare Unterschied zwischen Ad- und Desorptionsast bei Fichten(EtOH)-CDC zeigt zudem den hohen Anteil an Ultra- und Submikroporen. Bei Verwendung von pyrolysierten Monolithen werden Materialien mit ähnlichen Isothermenverläufen und Porengrößenverteilungen erhalten. Wie bei den Fichten-CDC aus nativen Monolithen stellt sich auch bei den Proben aus pyrolysierten Monolithen Ethanol als effizientere Behandlungsmethode heraus. Die höchste spezifische Oberfläche wird bei Fichte(EtOH-P)-CDC mit $770 \text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt und liegt damit mehr als $200 \text{ m}^2/\text{g}$ über Fichten-CDC aus unbehandelten pyrolysierten Monolithen. Die höheren Oberflächen erklären sich durch höhere Mengen an infiltriertem CDC-Material in die Holzstruktur. Diese sind in Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.33 deutlich erkennbar. Der Anteil an gefüllten Zellen steigt durch die Vorbehandlung. Der Austausch von Wasser ($62,6 \text{ mN/m}$) mit Lösungsmitteln mit geringeren Oberflächenspannungen (Aceton $23,3 \text{ mN/m}$, Ethanol $22,5 \text{ mN/m}$) und geringerer Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung scheinen den Tüpfelverschluss zu minimieren und erlauben so eine stärkere Füllung der Holzstruktur. In den behandelten Fichten-CDCs konnten über REM-Aufnahmen geöffnete Tüpfel sowohl in Ethanol-, wie auch im Aceton-behandelten Proben beobachtet werden. Der Stofftransport durch die Hoftüpfel wurde über mit CDC-gefüllte Tüpfel nachgewiesen (Abbildung 4.33 e, f). Bei den vorbehandelten Holz-CDCs wird eine homogenere Füllung der Holzstruktur beobachtet, wobei immer noch im Spätholz gegenüber dem Frühholz ein höherer Anteil an gefüllten Zellen vorliegt. Wie bereits in Kapitel 4.1.2.3 erläutert, entsteht die heterogene Füllung der Holzstruktur zum Einen durch die unterschiedliche Anzahl an Hoftüpfeln der einzelnen Zellen und zum Anderen durch die unterschiedliche Neigung zum Tüpfelverschluss. Aufgrund der geringeren mechanischen Stabilität neigen Hoftüpfel im Frühholz eher zum Tüpfelverschluss als Hoftüpfel im Spätholz. Die bevorzugte Füllung von Spätholztracheiden zeigt, dass der Flüssigkeitstransport in diesen, trotz des Lösungsmittelaustausches, favorisiert ist. Durch den Lösungsmittelaustausch ist daher besonders der Tüpfelverschluss bei den mechanisch stabileren Spätholztracheiden verringert worden, während die Hoftüpfel im Frühholz aufgrund ihrer großen Durchmesser und dünnen Membranen immer noch stark davon betroffen sind. REM-Aufnahmen, welche offene Tüpfel im Spät- und geschlossene Tüpfel im Frühholz zeigen, bestätigen diese Annahme (Abbildung 4.33 e - g).

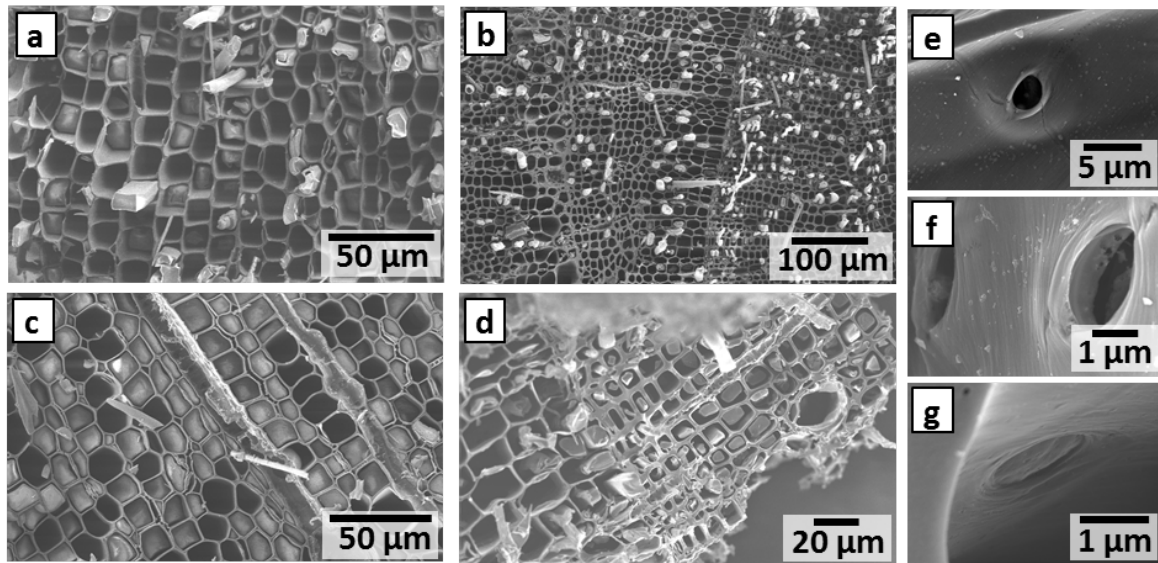


Abbildung 4.33.: REM-Aufnahmen von Fichten-CDCs aus Ethanol (a,c) und Aceton (b, d) vorbehandelten Hölzern. (a) Fichte(EtOH)-CDC, (b) Fichte(Ac)-CDC, (c) Fichte(EtOH-P)-CDC, (d) Fichte(Ac-P)-CDC. Offene Tüpfel im Spätholz mit CDC-Einlagerungen (e,f) und geschlossene Tüpfel im Frühholz (g) in Fichte(EtOH)-CDC.

Für frische Hölzer, in denen die Tüpfel größtenteils geöffnet sind, ermöglicht der Austausch mit Lösungsmitteln geringer Oberflächenspannungen und Neigung zu Wasserstoffbrückenbindungen eine Verringerung des Tüpfelverschlusses und damit eine bessere Imprägnierbarkeit der Hölzer. In der Literatur [151] ist ebenfalls bekannt, dass der Tüpfelverschluss keinen irreversiblen Prozess darstellt. Bei erneuter Befeuchtung des Holzes können die Tüpfel durch das Lösen von Wasserstoffbrückenbindungen wieder geöffnet werden. Bellmann et al. [160,161] zeigten, dass es sich hierbei allerdings um ein zeitabhängiges Phänomen handelt. Je länger der Torus an den Randwülsten anliegt, desto schwieriger ist die Öffnung des Tüpfels durch die Spannungsrelaxation der Margofibrillen. Untersuchungen an frischem (max. 24 Stunden nach Baumschlag, ungetrocknet) und 2 Tage bzw. 3 Wochen alten getrockneten Fichtenholz zeigten, dass ein Lösungsmittelaustausch lediglich beim frischen Holz zu einer besseren Imprägnierbarkeit mit der Polycarbosilan-Heptan-Lösung führte. Die Nutzung von frischem Holz mit offenen Tüpfeln ist demnach essentiell für einen positiv verlaufenden Lösungsmittelaustausch.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass über einen Lösungsmittelaustausch mittels Ethanol oder Aceton der Tüpfelverschluss im frischen Fichtenholz minimiert werden kann. Der dadurch verbesserte Stofftransport äußert sich in erhöhten Mengen an infiltriertem Polycarbosilan und damit in einer deutlichen Steigerung der spezifischen Oberfläche der Holz-CDCs.

4.3. Aktivierungsmethoden

Durch die entwickelte Holz-CDC-Synthese können aus Nadel-, wie auch Laubhölzern hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien mit Oberflächen zwischen 300 und 1200 m²/g synthetisiert werden (Birke: 445 - 940 m²/g). Zum Erreichen einer hohen Oberfläche ist dabei ein hoher CDC-Anteil in den Holz-CDC-Materialien notwendig, wodurch das Makroporenvolumen verringert wird. Besonders hohe Oberflächen wurden mit mehrfachen Imprägnierungen erzielt, bei denen die Makroporen, welche das Transportsystem des Holzes darstellen, allerdings nahezu vollständig mit CDC-Material gefüllt werden (Abbildung 4.6 d). Zudem bedarf die Synthese eines hohen Zeitaufwandes. Um Holz-CDCs mit hohen spezifischen Oberflächen und hohem Makroporenanteil in einem angemessenen Zeitrahmen zu synthetisieren, müssen andere Synthesekonzepte entwickelt werden. Hierbei spielt die Holzmatrix eine zentrale Rolle. Durch das Holztemplat wird eine große Menge an unporösem Kohlenstoff in das Holz-CDC eingebracht, wodurch eine geringe spezifische Oberfläche des Holz-CDCs resultiert, welche nur durch Infiltrierung großer Mengen CDC über 700 m²/g gesteigert werden kann. Die Verwendung von porösen Holztemplaten (Mikro- und/oder Mesoporen) sollte daher zu höheren spezifischen Oberflächen der Holz-CDCs führen, bzw. auch hohe spezifische Oberflächen trotz Reduzierung des CDC-Anteils ermöglichen. In der Literatur sind bereits verschiedene physikalische und chemische Behandlungsverfahren von Holz zur Synthese von porösen Aktivkohlen bekannt. Hierbei werden jedoch sehr hohe Verlusten und oft die Zerstörung der Holzstruktur beobachtet [14, 26, 75–77, 79–82, 110, 162]. Da in der Holz-CDC-Synthese das Holztemplat das Makroporensystem des Holz-CDCs vorgibt, darf die Holzstruktur während der Synthese nicht zerstört werden. Es gilt daher optimale Behandlungsbedingungen zu finden, welche zur Einbringung von Poren in die Holzwand unter Beibehaltung des typischen Holzzellsystems führen.

In den folgenden Kapiteln soll ein modifiziertes Verfahren zur Synthese hierarchisch strukturierter Holz-CDCs vorgestellt werden. Hierbei werden mittels physikalischer und chemischer Aktivierungsmethoden behandelte Holztemplates mit dem bereits vorgestellten CDC-Verfahren kombiniert, um hochporöse Holz-CDC-Materialien unter Beibehaltung des Makroporensystems herzustellen.

4.3.1. Synthese aktivierter Birken-CDCs

4.3.1.1. Physikalische Aktivierung mittels Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf

Für die Synthese von aktivierten Holz-CDCs wurden die Holztemplate mit Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf behandelt und anschließend mit der in Kapitel 3.1 und 4.1 vorgestellten Holz-CDC-Synthese kombiniert. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 4.34 dargestellt.

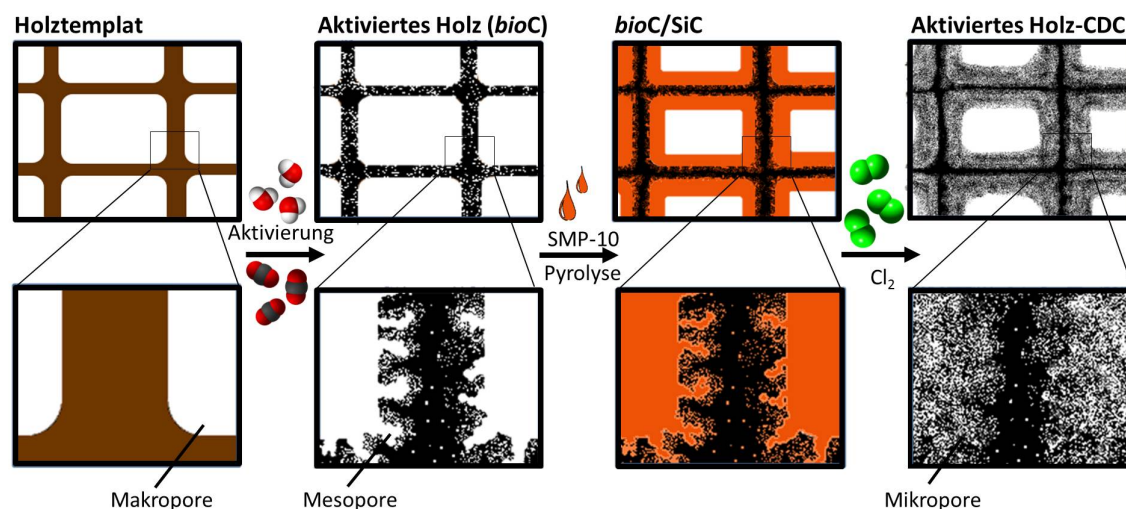


Abbildung 4.34.: Schematische Darstellung der Synthese aktivierter Holz-CDCs. Im ersten Schritt wird das Holztemplat mit CO_2 oder Wasserdampf behandelt. Dieses aktivierte Holztemplat (*bioC*) besitzt seine typische Makroporenstruktur und eine zusätzliche Mikro-/Mesoporensität in den Holzwänden. Im anschließenden Imprägnierprozess werden die Poren des aktivierten Templates mit Polycarbosilanlösung (SMP-10) gefüllt. Nach Trocknung und Pyrolyse bei 800°C wird das *bioC/SiC*-Komposit erhalten. Über die Behandlung mit heißem Chlorgas wird das finale aktivierte Holz-CDC synthetisiert, welches sowohl Mikro- und Meso-, wie auch Makroporen besitzt.

Aktivierte Kohlenstoff-Monolithe wurden durch die Behandlung von Birkenholzmonolithen mit Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen oder mit verschiedenen Konzentrationen an Wasserdampf bei 900°C hergestellt. Die Änderung des Wasserdampfgehaltes wurde über Sättigung eines Argonstromes mit Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen realisiert. Die Masseverluste durch den Aktivierungsprozess (*burn off*), sowie spezifische Oberflächen, Porengrößen und Porenvolumina der aktivierten Proben sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Je höher die Carbonisierungstemperatur bzw. die Wasserdampfkonzentration, desto höher ist der *burn off* bei der Aktivierung. Dieser entsteht durch partielle Oxidation der

Tabelle 4.6.: Spezifische Oberfläche, Porengrößen und Porenvolumina von aktivierten *bioCs* und aktivierten Birken-CDCs, synthetisiert bei unterschiedlichen Carbonisierungstemperaturen bzw. unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen bei 900 °C.

		H ₂ O			CO ₂		
Wassertemperatur	[°C]	25	50	80			
Dampfkonzentration	[g/m ³]	23,0	82,8	290,7			
Carbonisierungstemperatur	[°C]				850	900	950
<i>burn off</i> *	[%]	3,3	4,8	6,1	33,6	38,6	51,7
aktiviertes <i>bioC</i> (Birke)							
spezifische Oberfläche	[m ² /g]	670	815	750	450	580	1080
Mikroporenvolumen †	[cm ³ /g]	0,28	0,26	0,23	0,20	0,21	0,41
Mesoporenvolumen †	[cm ³ /g]	0,06	0,12	0,15	0,06	0,09	0,27
Mesoporengröße	[nm]	4,9	4,9	5	4	4,4	6
Makroporengröße ‡, ~	[μm]	4	4	4	4	4	4,5
aktiviertes Birken-CDC [#]							
spezifische Oberfläche	[m ² /g]	1090	1130	890	1330	1470	1750
Mikroporenvolumen †	[cm ³ /g]	0,43	0,41	0,30	0,40	0,42	0,51
Mesoporenvolumen †	[cm ³ /g]	0,12	0,16	0,23	0,33	0,36	0,50
Mesoporengröße	[nm]	3,2	3,1	4,4	3,3	3,8	3,9
Makroporengröße ‡, ~	[μm]	2,2	2	2	2,2	2,1	1,8

* *burn off*: Masseverlust während des Aktivierungsprozesses (der Masseverlust durch die Pyrolyse des Holzes während der Wasserdampf-Behandlung von ca. 77 % ist nicht enthalten).

† Porenvolumina wurden mittels QSDFT-Auswertung der Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) berechnet.

‡ Die Makroporengröße wurde über REM-Aufnahmen bestimmt.

~ Das Makroporenvolumen wurde beispielhaft mittels Quecksilberporosimetrie an BirkeH₂O50 bzw. BirkeH₂O50-CDC100 mit 1,3 bzw. 1,2 cm³/g bestimmt.

Imprägniert mit 100 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung.

Holz wand zu gasförmigen Produkten, wie CO und CO₂ und durch die Boudouardreaktion ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$, $\Delta_R H = + 172.5 \text{ kJ/mol}$). Abbildung 4.35 a - d und Abbildung 4.36 a - c zeigen die teilweise Zerstörung der Zellwände durch die Aktivierungsprozesse, die makroporöse Holzstruktur und die monolithische Form des Holztemplates bleiben während der Aktivierung allerdings erhalten. Durch die Einwirkung von Wasser bzw. CO₂ werden Mikroporen in der Zellwand gebildet, welche durch die fortschreitende Aktivierung bei höheren Temperaturen oder höheren Wasserdampfkonzentration zu größeren Poren geweitet werden. Die aus den Tiefdruck-Stickstoffphysisorptionsisothermen mittels QSDFT-Auswertung bestimmten Porengrößenverteilungen (Abbildung 4.37 und 4.38) zeigen die Anwesenheit von Mikro- und Mesoporen in den aktivierten Hölzern. Bei den aktivierten Hölzern handelt

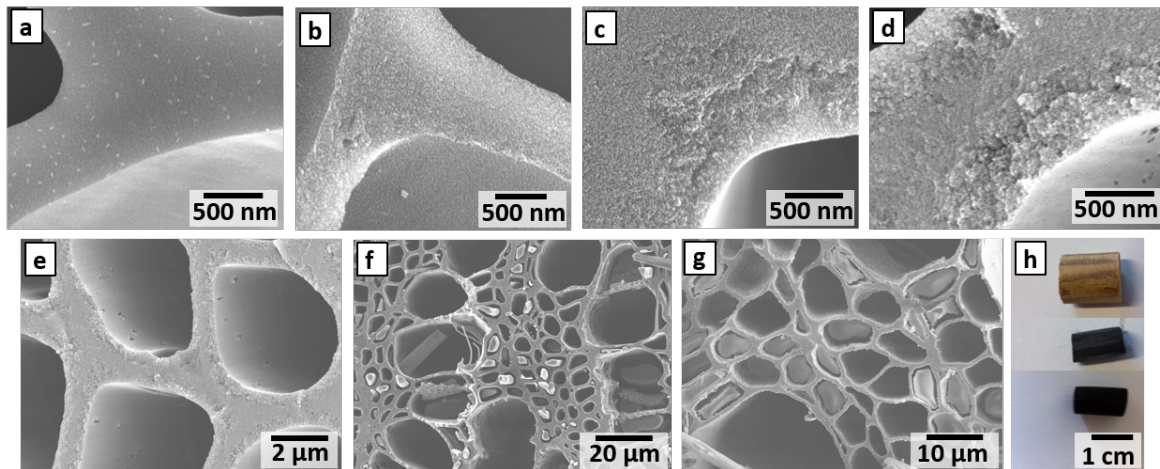


Abbildung 4.35.: REM-Aufnahmen von unbehandeltem (a) und wasserdampf-aktiviertem Birkenholz, behandelt mit bei 25 °C (b), 50 °C (c) oder 80 °C (d, e) wasserdampf-gesättigtem Argonstrom. REM-Aufnahmen des finalen aktivierten Birken-CDCs BirkeH₂O50-CDC100 (f, g). Fotografien des unbehandelten und wasserdampf-behandelten Holzmonolithen, sowie des finalen Birken-CDCs (h, von oben nach unten).

es sich somit um Materialien mit einem trimodalen Porensystem. Durch die Porenbildung während des Aktivierungsprozesses können *bioC*-Monolithe mit spezifischen Oberflächen von 815 m²/g bei der Verwendung von Wasserdampf und 1080 m²/g bei der Verwendung von Kohlenstoffdioxid synthetisiert werden. Damit liefert die in der Literatur bisher nicht beschriebene Aktivierung von Holzformkörpern ähnliche spezifische Oberflächen wie bereits untersuchte Pulverproben [79, 81, 110, 162–166]. Wie in Kapitel 2.2.2.2 angesprochen, sind in der Literatur verschiedene Bedingungen für Wasserdampfaktivierungen bekannt. Unter denselben Bedingungen, wie in dieser Arbeit, synthetisierten Wu et al. [81] aktivierten Kohlenstoff aus Tannenholz. Dieser wies eine leicht höhere spezifische Oberfläche aber einen signifikant geringeren Mikroporenanteil von nur 51 % auf, im Gegensatz zu 61 - 78 % Mikroporenanteil in den hier gezeigten aktivierten Holzproben. Durch die verringerte Diffusion der Aktivierungskomponente im Holzmonolithen und die deutlich geringere Kontaktfläche im Vergleich zu Pulverproben ist der Aktivierungsprozess in den Holzmonolithen weniger fortgeschritten. Dies äußert sich im geringeren *burn off* und dem deutlich höheren Mikroporenanteil, welches neben dem Erhalt der Transportporen im Makroporenbereich einen weiteren Vorteil der Verwendung von Formkörpern gegenüber Pulverproben darstellt.

Die spezifische Oberfläche des wasserdampf-aktivierten Kohlenstoffs steigt, wenn die Wassertemperatur von 25 °C auf 50 °C und damit die Wasserdampfkonzentration von 23,0 auf 82,8 g/m³ erhöht wird. Eine weitere Erhöhung der Wasserdampfkonzentration führt zu

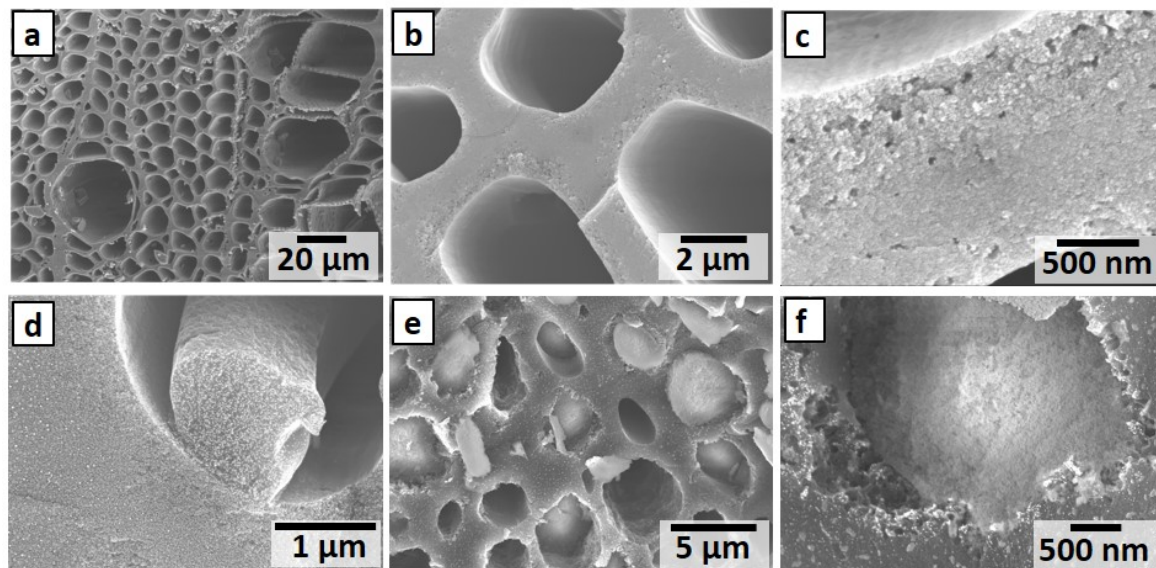


Abbildung 4.36.: REM-Aufnahmen von CO₂-aktiviertem Birkenholz, aktiviert bei 850 °C (a,b) und 950 °C (c), sowie den resultierenden CO₂-aktivierten Birken-CDCs BirkeCO₂850-CDC100 (d) und BirkeCO₂950-CDC100 (e, f).

einem höheren *burn off*, welcher sich in stärker angegriffenen Holzwänden mit geweiteten Poren und einer geringeren spezifischen Oberfläche des aktivierten *bioC* äußert. Die aufgenommenen Stickstoffphysisorptionsisothermen in Abbildung 4.37 a zeigen eine Verbreiterung der Hysterese mit höherer Wasserdampfkonzentration. Eine deutliche Zunahme der kleinen Mesoporen im Bereich von 2 - 10 nm und des Mesoporenvolumens bei Erhöhung der Wasserdampfkonzentration kann durch die Porengrößenverteilungen identifiziert werden. Die Verringerung der Mikroporen durch deren Weitung bei fortschreitender Aktivierung erklärt den von 78 auf 61 % abnehmenden Mikroporenanteil der Proben.

Die größte Herausforderung bei der Synthese wasserdampf-aktivierten Kohlenstoffs mit hoher spezifischer Oberfläche besteht in der Identifikation der optimalen Wasserdampfkonzentration, bei welcher der Aktivierungsgrad hoch genug ist, um eine große Anzahl an Mikroporen in die Holzmatrix einzubringen, aber gleichzeitig nicht zu hoch, um eine starke Zerstörung der Holzstruktur und Weitung der Mikroporen zu verhindern. Von den untersuchten Parametern stellt 50 °C die optimale Wassertemperatur zur Einstellung der Wasserdampfkonzentration dar.

Bei den kohlenstoffdioxid-behandelten Birkenholzmonolithen steigt die spezifische Oberfläche bei Temperaturerhöhung von 850 °C auf 900 °C leicht auf 580 m²/g und von 900 °C auf 950 °C stark auf 1080 m²/g an. Im Gegensatz zu den wasserdampf-behandelten Proben besitzen die Stickstoffphysisorptionsisothermen (Abbildung 4.38 a) der CO₂-aktivierten *bioCs*

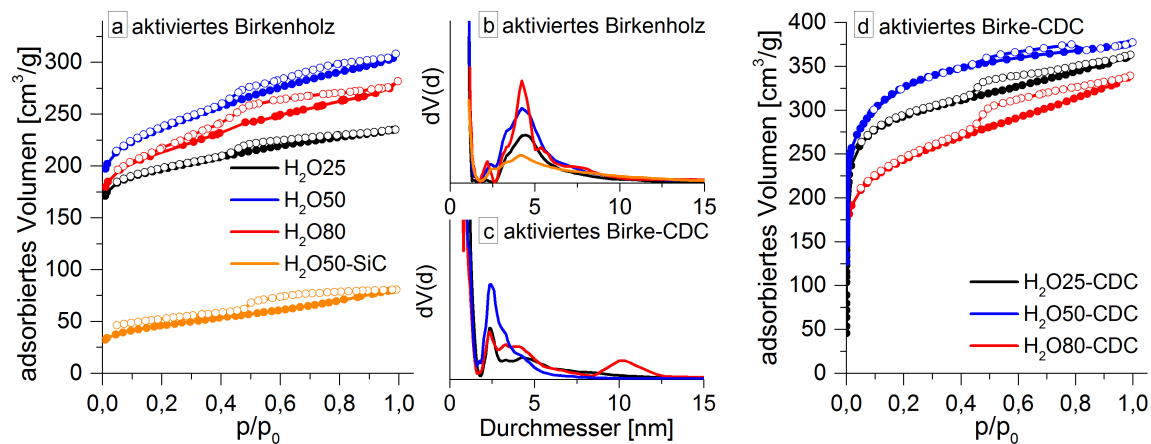


Abbildung 4.37.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) (a) und Porengrößenverteilung (b) von wasserdampf-aktivierten Birkenhölzern und *bioC*/SiC-Komposit BirkeH₂O50-SiC, sowie von wasserdampf-aktivierten Birken-CDCs (c, d). Unterschiedliche Wasserdampfkonzentrationen wurden über Sättigung eines Argonstromes mit Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglicht.

sehr schmale Hysteresen und die Materialien weisen engere Porengrößenverteilungen auf. Hierbei muss allerdings erwähnt werden, dass bei der starken Aktivierung bei 950 °C über 50 % des Materials verbrennen, was, wie in den REM-Aufnahmen (Abbildung 4.36) zu sehen, zur Vergrößerung der Makroporen und zu stark angegriffenen Holzwänden führt. Durch den hohen Aktivierungsgrad werden größere Mengen an Mesoporen gebildet (Abbildung 4.38 b) und eine breitere Mesoporenverteilung resultiert.

Um die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen weiter zu steigern und trotzdem eine schmale Porengrößenverteilung zu erhalten, wurde der Aktivierungsprozess mit dem CDC-Verfahren kombiniert. Die über CO₂- oder Wasserdampf-Behandlung synthetisierten aktivierten Holzmonolithe werden dabei mit Polycarbosilanlösung imprägniert und anschließend pyrolysiert. Durch die Imprägnierung werden die im aktivierten Holzmonolith vorhandenen Mikro-, Meso- und Makroporen gefüllt. Dies zeigen zum Einen REM-Aufnahmen in denen die typische heterogene Füllung der Holzstruktur zu sehen ist, und zum Anderen Stickstoffphysisorptionsuntersuchungen, die eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens zeigen (Abbildung 4.37 a). Bei der nachfolgenden Chlorierung des Materials werden die Siliziumatome aus dem Siliziumcarbid herausgelöst und hochporöses CDC mit einem hohen Mikroporenanteil bleibt in der Holzmatrix zurück. Identisch zu dem in Kapitel 4.1.1 besprochenen Syntheseweg wird auch hier amorpher Kohlenstoff mit hoher Reinheit über 95 % erhalten, der lediglich geringe Verunreinigungen von Sauerstoff, Silizium und Chlor enthält (Tabelle A.5). Durch die Füllung der Makroporen des Holztemplates mit dem CDC-Material werden diese auf ca. 2 µm verengt. Im Falle der wasserdampf-aktivierten

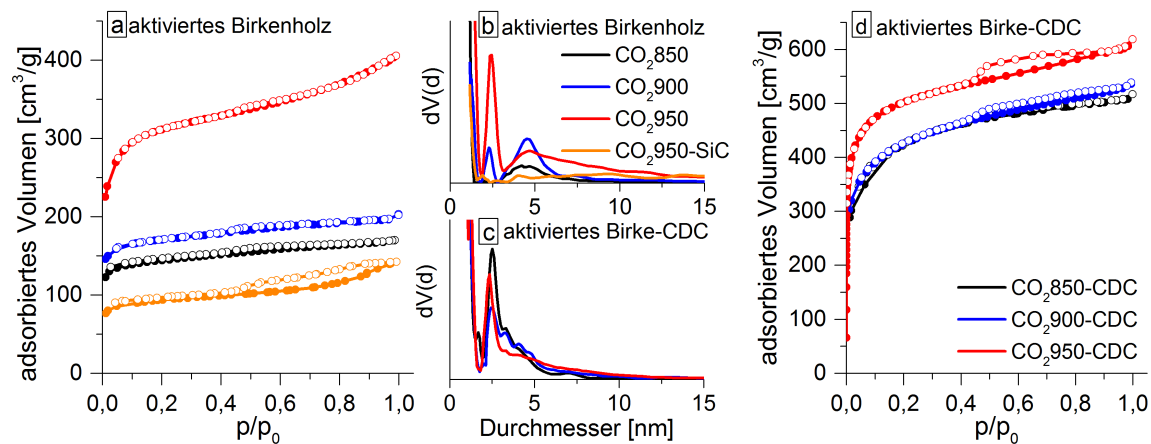


Abbildung 4.38.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) (a) und Porengrößenverteilung (b) von kohlenstoffdioxid-aktivierten Birkenhölzern und *bioC*/SiC-Komposit Birke CO_2 950-SiC, sowie von kohlenstoffdioxid-aktivierten Birken-CDCs (c, d), aktiviert bei 850 - 950 °C.

Hölzer steigt die spezifische Oberfläche der Proben durch das eingebrachte CDC-Material auf $1130 \text{ m}^2/\text{g}$ und das Porenvolumen auf $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tabelle 4.6). Dabei bleibt der Trend der höchsten spezifischen Oberfläche bei 50 °C Wassertemperatur und die Verringerung des Mikroporenanteils bei Erhöhung der Wasserdampfkonzentration erhalten. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen in Abbildung 4.37 c und d zeigen einen drastisch höheren Anteil an Mikroporen durch den steileren Anstieg im kleinen Relativdruckbereich ($p/p_0 < 0,1$) und einen geringeren Anteil an Mesoporen (4 - 8 nm) im CDC-Material im Vergleich zu den aktivierten Holz-Proben. Bei der Imprägnierung dringt das Polycarbosilan in das Kohlenstofftemplat ein und füllt Mikro-, Meso- und Makroporen, was einerseits in den REM-Aufnahmen und andererseits durch die Porengrößenverteilung deutlich wird. Beim Vergleich von *bioC*/SiC mit dem aktivierten *bioC* (Birke H_2O -50SiC und Birke H_2O -50) wird die enorme Abnahme der Nanoporen, besonders der Mesoporen deutlich. Dies führt zu einer engeren Porengrößenverteilung. Über die anschließende Chlorierung des Materials werden Mikroporen in das aktivierte Holz-CDC eingebracht, was zu höheren Mikroporenvolumina führt. Damit wird durch die Kombination von CDC-Prozess mit aktivierten Hölzern nicht nur die spezifische Oberfläche der Materialien erhöht, sondern auch die Porengrößenverteilung, bestehend aus Mikro- und kleinen Mesoporen, spürbar verengt. Dabei weisen alle wasserdampf-aktivierten Holz-CDCs sehr ähnliche Mesoporenverteilungen auf.

Abbildung 4.36 d und e zeigen CO_2 -aktivierte Birken-CDCs. Ebenso wie bei den wasserdampf-aktivierten Proben, bleibt die typische Mikrostruktur des Holzes mit longitudinal verlaufenden

Holzzellen vollständig erhalten, wobei eine Füllung der Zelllumen mit CDC-Material eintritt und die mittlere Makroporengröße so auf ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ abnimmt. Über die aus Stickstoffphysi-sorption bestimmte Porengrößenverteilung (Abbildung 4.38 c) können Mikroporen und kleine Mesoporen bis 10 nm der CO_2 -behandelten Birken-CDCs identifiziert werden, was in Kombination mit den REM-Aufnahmen die trimodale Porenstruktur der Materialien nachweist. Zudem werden, wie schon bei den wasserdampf-behandelten Birken-CDCs, deutlich kleinere Mesoporen und eine schmalere Porengrößenverteilung identifiziert. Mittels Stickstoffphysi-sorptionsuntersuchungen wird eine Zunahme des Nanoporenvolumens und der spezifischen Oberfläche auf über $1\text{ cm}^3/\text{g}$ und $1700\text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt, welche deutlich über den Werten für wasserdampf-behandelte Proben liegt. Nach heutigem Stand der Wissenschaft und bestem Wissen des Autors wurde bisher kein biotemplatiertes Kohlenstoffmaterial mit trimodalem Porensystem und so hohen spezifischen Oberflächen in der Literatur beschrieben.

Beim Vergleich von Holz-CDCs aus aktivierten und nicht-aktivierten Birkenholzmonolithen wird deutlich, dass eine Vorbehandlung des Holzes vor dem CDC-Prozess zu einer beträchtlichen Steigerung der spezifischen Oberfläche ohne eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung führt. So kann bei H_2O -Aktivierung (Sättigungskonzentration $50\text{ }^\circ\text{C}$) eine Oberflächensteigerung von 20 % und bei CO_2 -Aktivierung bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ von 85 % erzielt werden. Dies kann auf das positive Zusammenwirken von Aktivierungs- und CDC-Prozess zurückgeführt werden. Dabei wird zum Einen durch Einbringung von Poren in die Holzwand die Masse an unporösem Holztemplat verringert und dadurch die spezifische Oberfläche des Holz-CDC-Komposits erhöht. Zum Anderen ist die Diffusion des Polycarbosilans durch die porösen Holzwände im Gegensatz zu den unaktivierten kompakten Holzwänden stark verbessert. Dies äußert sich in höheren Massezunahmen bei der Imprägnierung mit Polycarbosilan von 220 % im Gegensatz zu 147 % und damit in höheren CDC-Anteilen bzw. spezifischen Oberflächen des Holz-CDCs. Es sind so Holz-CDC-Materialien mit trimodalen Porenverteilungen mit Oberflächen über $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ohne die Einbringung großer CDC-Mengen und damit ohne die Zusetzung des Makroporensystems möglich. Über die Variation der Syntheseparameter können auch aktivierte Birken-CDCs, wie ihre unaktivierten Pendants bezüglich Porengrößenverteilung, Porenvolumen und Oberfläche gezielt designt werden. Bei H_2O -aktivierten Birken-CDCs sind beispielweise durch die Variation der Polycarbosilankonzentration Oberflächen von 700 bis $1080\text{ m}^2/\text{g}$ und bei CO_2 -aktivierten Birken-CDCs Oberflächen von 600 bis $1750\text{ m}^2/\text{g}$ zugänglich.

Verglichen mit kommerziellen Aktivkohlen bieten Holz-CDCs einige Vorteile. Für hohe Oberflächen bei physikalisch aktivierten holzbasierten Aktivkohlen sind starke Aktivierungsgrade und damit hohe *burn offs* von bis zu 97 % notwendig, welche zu sehr breiten Porengrößenverteilungen führen. Gegenüber diesen herkömmlichen Aktivkohlen, welche spezifische

Oberflächen von 200 - 1200 m²/g [9] besitzen, zeichnen sich aktivierte Holz-CDCs durch deutlich schmalere Porengrößenverteilungen im Makro- und Mesoporenbereich aus. Desweiteren sind vor allem in Bezug auf wasserdampf-aktivierte Holz-CDCs deutlich geringere *burn offs* notwendig, was für eine bessere Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit der Synthese spricht. Zudem enthalten alle aktivierten Holz-CDCs einen Mikroporenanteil von über 50 %. Vor allem bei Stofftrennprozessen und katalytischen Anwendungen bietet eine schmale Porengrößenverteilung im Mikro- und Mesoporenbereich große Vorteile. So kann beispielsweise bei Additionsreaktionen über den Größeneffekt die Weiterreaktion von Zielprodukten bzw. die Bildung mehrfacher sterisch anspruchsvoller Addukte verringert/verhindert werden [167–169].

4.3.1.2. Chemische Aktivierungsmethoden

Im Gegensatz zu physikalischen Aktivierungsmethoden können mit Reagenzien, wie Säuren oder Basen, Hölzer spezifisch modifiziert werden. Abhängig von der Art der Reagenz, ihrer Säure-/Basestärke und ihrer Konzentration, sowie Behandlungstemperatur, -zeit und -druck können unterschiedliche Holzkomponenten angegriffen und unterschiedliche Ätzgrade erzielt werden. In den folgenden Abschnitten wurde die zur Verzuckerung von Holz häufig genutzte Salzsäure untersucht. Diese wurde mit Salpeter- und Phosphorsäurebehandlungen, welche typisch für die Aktivkohlesynthese sind, verglichen. Kaliumhydroxid wurde als typischer basischer Vertreter zur Aktivkohlegewinnung ausgewählt. In den in der Literatur beschriebenen Synthesen werden stets pulverförmige Proben bzw. kleine Partikel von einer maximalen Größe von 5 mm verwendet [14, 26, 75, 78, 80–82, 86, 87]. Vorteile liegen in der guten Zugänglichkeit der Holzmatrix für die Aktivierungsreagenz, wodurch hohe Aktivierungsgrade und hohe Oberflächen möglich werden. Synthesen in denen aus Holzmonolithen mikro-/mesoporöse Formkörper über Säure- oder Basenbehandlung entstehen sind bisher nicht publiziert. Die größte Herausforderung besteht in den optimalen Synthesebedingungen, welche hohe Ätzgrade und Porositäten ermöglichen, aber die Stabilität der Holzstruktur größtenteils erhalten.

Säuren

Birkenholzmonolithen wurden mit Salpeter-, Phosphor- oder Salzsäure, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben behandelt. Bei der Behandlung mit zehn molarer Salpetersäure wird sowohl die Hemicellulose und Cellulose, wie auch das Lignin angegriffen. Durch saure Hydrolyse werden die Polysaccharidkomponenten dabei fast vollständig aus dem Holz gelöst, wodurch sehr hohe Masseverluste resultieren. Durch den elektrophilen Charakter der Salpetersäure kommt es neben der Ligninkondensation zur oxidativen Demethylierung, was zur deutlichen Aufhellung des Holzes führt. Die Holzstruktur wird unter Freisetzung nitroser Gase bereits bei Raumtemperatur fast vollständig zerstört. Die Zersetzung der monolithischen Form zu

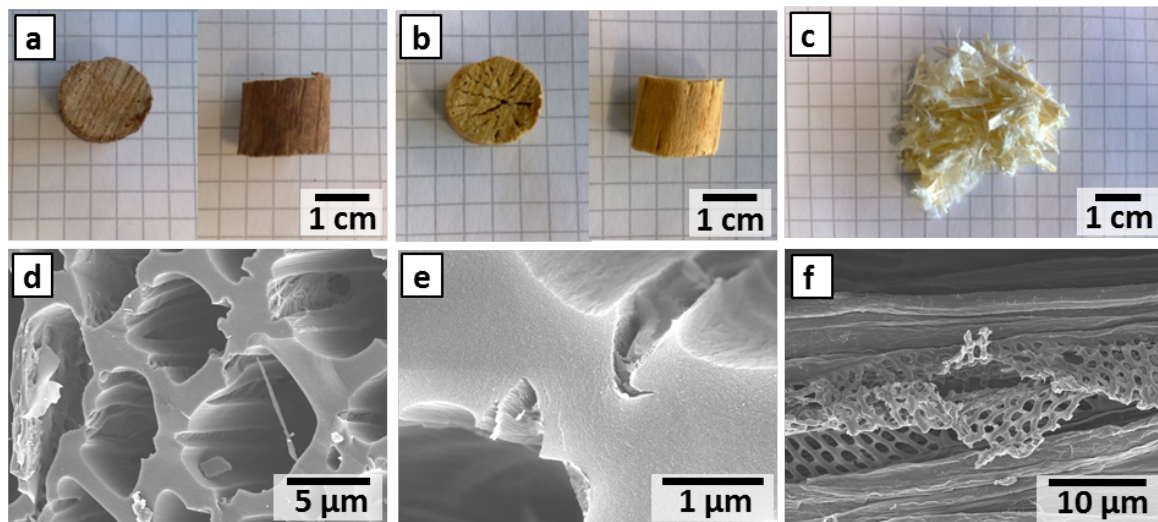


Abbildung 4.39.: Holztemplat vor der Behandlung mit Salpetersäure (a) und mit 2 molarer (b) und 10 molarer (c) Salpetersäure behandelte Holzproben. Durch den Einsatz 10 molarer Salpetersäure wurde die makroskopische Form des Holzmonolithen zerstört. REM-Aufnahmen von angegriffenen Holzwänden (d, e) durch Ätzung mit 2 molarer HNO_3 und durch 10 molare HNO_3 angegriffene Gefäßdurchbrechung (f).

einem faserförmigen Produkt ist die Folge (Abbildung 4.39 c). Bei der Behandlung mit zwei molarer Salpetersäure werden Cellulose und Hemicellulose stark angegriffen, was die Flexibilität der Holzwand deutlich verringert. Dies ist entscheidend beim Trocknungsprozess. In wässrigen Lösungen kommt es zur Quellung der Holzstruktur. Dabei binden Wassermoleküle an Hydroxygruppen der Polysaccharide. Hierbei sind nur Hydroxygruppen der Hemicellulose und der Cellulose in amorphen Bereichen zugänglich. Anschließend erfolgt die sekundäre Adsorption an bereits adsorbierte Wassermoleküle, wodurch die Polysaccharidketten voneinander entfernt werden. Diese Solvation der amorphen Bereiche wird allgemein als Holzquellung bezeichnet. Dabei handelt es sich um einen reversiblen Prozess. Unter harschen Trocknungsbedingungen, bei denen das adsorbierte Wasser schlagartig verdampft, kann es allerdings zur Beeinflussung der Holzstruktur und Rissbildung kommen [151]. Auch durch Behandlungsmethoden, bei welchen die Zellwandzusammensetzung verändert wird, können Risse während des Trocknungsprozesses entstehen. Bei der Trocknung der gequollenen salpetersäure-behandelten Holzmonolithe wird dies sichtbar. Es sind deutliche Risse in den Holzwänden erkennbar, wobei diese auch teilweise komplett reißen, was zur sichtbaren Rissbildung in den Holzmonolithen führt (Abbildung 4.39 b, d, e). Da ein intaktes Makroporensystem für die Synthese hierarchischer Holz-CDC-Materialien unablässig ist, können demnach salpetersäure-behandelte Holzproben nicht als Template genutzt werden.

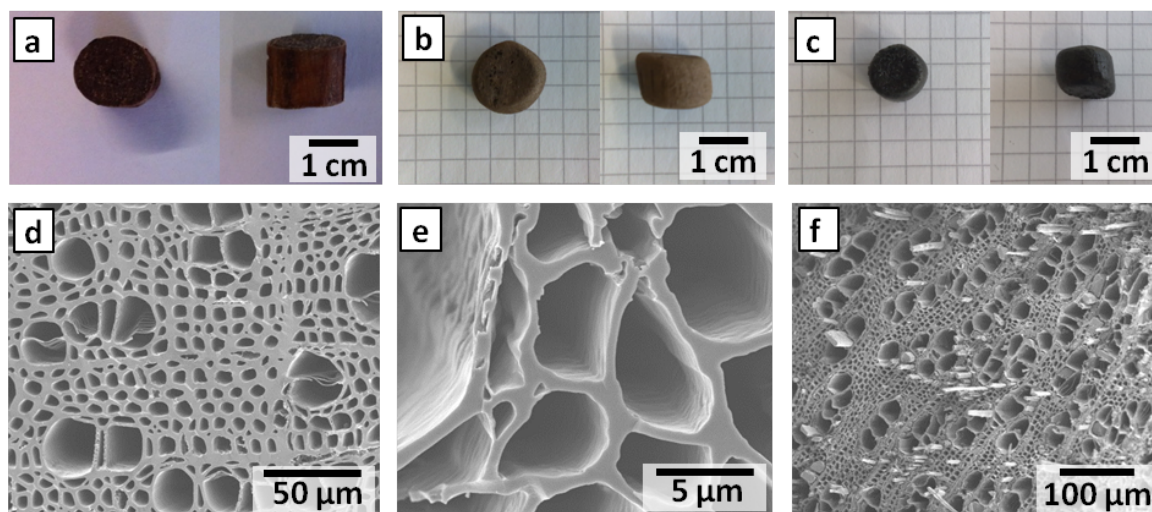


Abbildung 4.40.: Fotografien und REM-Aufnahmen von phosphorsäure- (a, d) und salzsäure-behandelten (b, e) Holzproben, sowie HCl-aktivierten Birken-CDC (c, f).

Salz- und phosphorsäure-behandelte Hölzer zeigen dagegen keine Rissbildungen (Abbildung 4.40), obwohl auch hier die Holzzusammensetzung durch selektive Entfernung/Veränderung der Holzkomponenten stark beeinflusst wird. Die typische makroporige Holzstruktur wird bei beiden Behandlungsmethoden erhalten, wodurch diese aktivierten Hölzer prinzipiell interessant für die Synthese von Holz-CDCs sind. Die in Abbildung 4.41 dargestellten IR-Spektren und TGA-Untersuchungen unter Luft einer phosphor- und salzsäure-behandelten Birkenprobe im Vergleich zu einer unbehandelten Birkenprobe geben Aufschluss über die Veränderung der Holzproben durch die jeweiligen Behandlungen.

Aufgrund ähnlicher bzw. überlappender IR-Signale von Hemicellulose, Cellulose und Lignin kann über die Infrarotspektroskopie keine eindeutige Aussage über die chemische Zusammensetzung getroffen werden. Intensitätsverschiebungen einiger Signale weisen jedoch auf eine chemische Veränderung des Holzes durch die Salzsäurebehandlung hin. In der TGA sind bei unbehandeltem Birkenholz zwei Masseabnahmen bei 300 °C und 375 °C durch die Zersetzung/Verbrennung von Hemicellulose und Cellulose ersichtlich. Das salzsäure-behandelte Holz zeigt dagegen keine definierte Zersetzung von Hemicellulose, wohl aber eine Zersetzung der Cellulose, wobei diese bei höheren Temperaturen stattfindet. Ursachen liegen im Aktivierungsprozess begründet. Bei der Säurebehandlung tritt vorrangig eine saure Hydrolyse der Polysaccharide ein (Abbildung 2.8), bei der unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten der einzelnen Saccharidmonomere bekannt sind. Die Xylose-, Galaktose- und Mannoseeinheiten der Hemicellulose werden dabei deutlich schneller hydrolysiert als Glucosemonomere

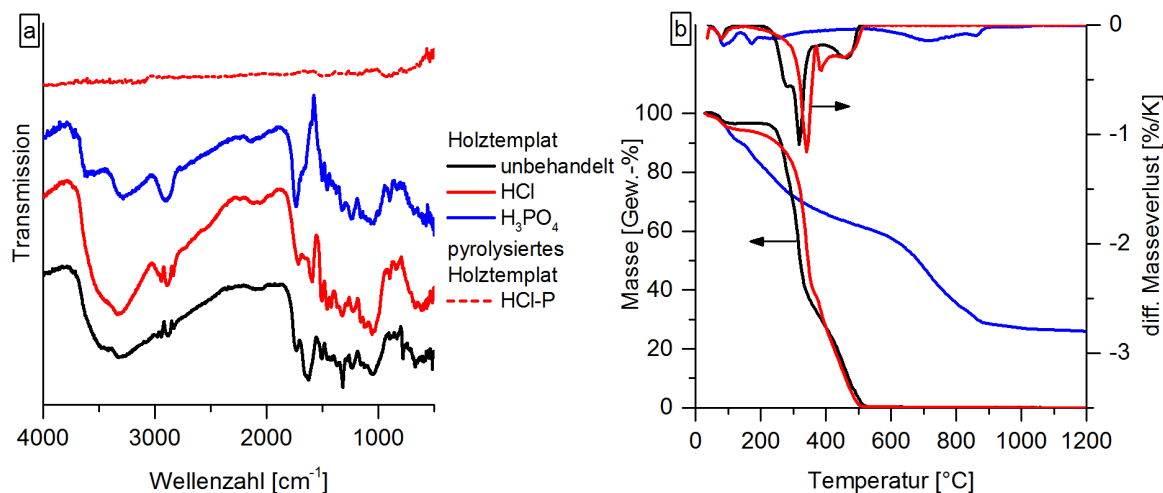


Abbildung 4.41.: Infrarotuntersuchungen (a) und Thermogravimetrische Analyse unter Luft (b) von H_3PO_4 - und HCl-aktivierten Hölzern im Vergleich zu einer unbehandelten Birkenprobe.

(β -Glucose : β -Mannose : β -Galaktose : β -Xylose = 1 : 3 : 4-5 : 4-6) [83, 84]. Dies und der hohe Verzweigungsgrad der Hemicellulose ermöglichen eine schnellere Zersetzung der Hemicellulose im Vergleich zur Cellulose. Wie die TGA zeigt, wird unter den verwendeten Behandlungsbedingungen (2 molare Salzsäure, bei 60 $^{\circ}\text{C}$ für 24 h) die gesamte Hemicellulose zerstört, während die Cellulose nur teilweise angegriffen wird. Die amorphen Bereiche in der Cellulose werden, aufgrund ihrer deutlich größeren Angriffsflächen, schneller hydrolysiert als die kristallinen Bereiche, wodurch das Verhältnis von amorpher zu kristalliner Cellulose zu Gunsten des kristallinen Anteils verschoben wird. Aufgrund der höheren Temperaturstabilität der kristallinen Bereiche ist das TG-Signal für die Zersetzung der Cellulose zu höheren Temperaturen verschoben. Eine Zersetzung des Lignins bzw. Ligninkondensation ist nur für Behandlung mit stark konzentrierten Mineralsäuren bekannt und tritt bei Salzsäurebehandlungen nur teilweise unter Bildung von saurem Lignin auf [26]. Phosphorsäure-behandeltes Holz weist über den gesamten Temperaturbereich eine stetige Masseabnahme auf, wobei keine definierten Zersetzungsprozesse von Hemicellulose oder Cellulose identifiziert werden. Neben den fehlenden charakteristischen IR-Signalen der polysaccharidischen Komponenten wird damit die Zersetzung beider Verbindungen gezeigt. Trotz des hohen Anteils an herausgelösten Holzkomponenten (45 %) bleibt die makroporige Struktur des Holzes bei der Phosphorsäurebehandlung nahezu unverändert erhalten (Abbildung 4.40 d). Starke Interaktionen der Phosphorsäure mit den Zuckerderivaten könnten eine Ursache sein. Untersuchungen von H_3PO_4 -Aktivierungen an Birkenholz von Budinova et al. [14] zeigten, dass die Phosphorsäure nur unvollständig wieder aus der Holzmatrix entfernt werden kann, was

Tabelle 4.7.: Spezifische Oberflächen aktivierter *bioC* aus Birkenholz und aktivierter Birken-CDCs bei unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen.

Aktivierungstemperatur	2 mol/L HCl, 24 h		
	Raumtemperatur	60 °C	80 °C
aktiviertes <i>bioC</i>	200 m ² /g	210 m ² /g	300 m ² /g
aktiviertes Birke-CDC	585 m ² /g	645 m ² /g	935 m ² /g
Aktivierungszeit	2 mol/L HCl, 80 °C		
	24 h	48 h	72 h
aktiviertes Birke-CDC	935 m ² /g	1200 m ² /g	1130 m ² /g

sie auf die Bildung von Phosphaten zurückführten. Die Anwesenheit von Phosphor in der synthetisierten bereits gewaschenen phosphorsäure-behandelten Hölzern konnte mittels EDX nachgewiesen werden. IR-Banden im Bereich von 1220 - 1180 cm⁻¹, welche allerdings sehr geringe Intensitäten aufweisen, können P=O- und P=OOH-Banden, sowie der O-C-Bande in aromatischen P-O-C-Verbindungen zugeordnet werden [14]. Während unbehandeltes und salzsäure-behandeltes Holz bei Erhitzung unter Luftatmosphäre vollständig verbrennen, weist phosphorsäure-behandeltes Birkenholz eine hohe Restmasse von über 20 % (Abbildung 4.41 b) auf, welches die These eines hohen Anteils anorganischer Verbindungen im behandelten Holz bestätigt. Trotz des hohen Ätzgrades wird nur eine geringe spezifische Oberfläche des phosphorsäure-behandelten Holzes von ca. 30 m²/g beobachtet. Salzsäure-behandelte Hölzer weisen durch das selektive Herauslösen der Hemicellulose und amorphen Bereiche der Cellulose aus den Holzwände je nach Synthesebedingungen Oberflächen von 200 bis 390 m²/g auf. In REM-Aufnahmen sind angegriffene, aufgeraute Holzwände sichtbar (Abbildung 4.40 e). Damit weisen die phosphor-, wie auch die salzsäure-behandelten Birkenmonolithe deutlich geringe Oberflächen als durch Phosphorsäureaktivierung gewonnene Aktivkohlen aus anderen Forschungsgruppen [14, 75, 80] auf. Hierbei muss allerdings erwähnt werden, dass zur Erhaltung der makroporösen Holzstruktur, welche essentiell für die Synthese trimodaler Porenstrukturen ist, mildere Reaktionsbedingungen als in der Literatur üblich verwendet werden müssen und so nur geringere Ätzgrade möglich sind. Dies äußert sich in den geringen Masseverlusten von lediglich 45 % für die Phosphorsäurebehandlung und 15 - 50 % für die Salzsäurebehandlung im Vergleich zu für Aktivkohle-Phosphorsäurebehandlungen üblichen 80 - 90 % [14, 75, 80]. Aufgrund der intakten makroporigen Struktur phosphor- und salzsäure-behandelter Hölzer sind beide für die Synthese von Holz-CDCs geeignet. Durch die höhere spezifische Oberfläche und die Möglichkeit einer vollständigen Entfernung der Aktivierungsreagenz ist das HCl-aktivierte Birkenholz allerdings ein deutlich vielversprechenderes Templat.

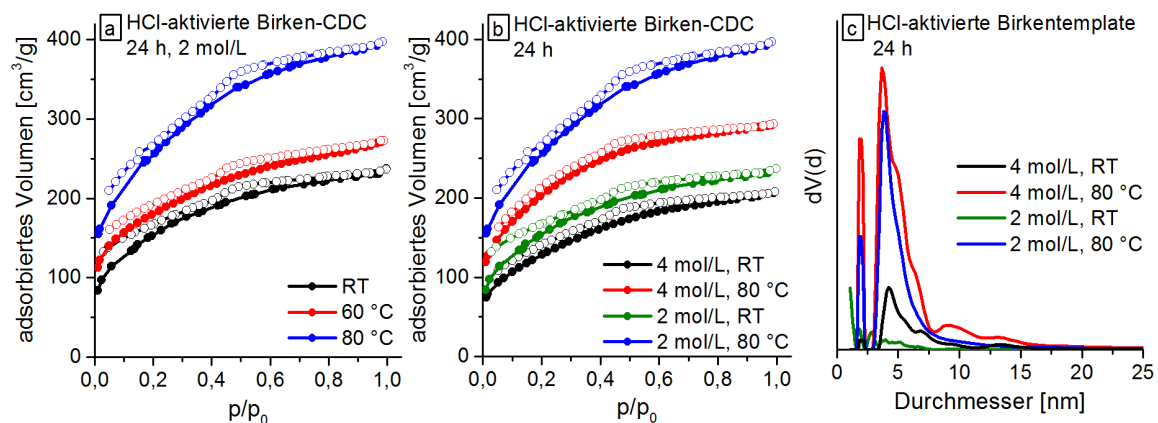


Abbildung 4.42.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von salzsäure-aktivierten Birken-CDCs, behandelt bei unterschiedlichen Temperaturen (a) und mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen (b). Porengrößenverteilungen aktivierter Birkentemplate (c).

An diesem Holztemplat wurden Studien zum Einfluss der Aktivierungszeit, -temperatur und zur Konzentration der Aktivierungsreagenz auf die porösen Eigenschaften der resultierenden Holz-CDCs durchgeführt. Birkenholzmonolithe wurden mit 2 molarer Salzsäure für 24 Stunden bei Raumtemperatur, 60 °C oder 80 °C behandelt und anschließend pH-neutral und chloridfrei gewaschen. Bei Temperaturerhöhung wird auch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Holzmonolithe von 200 auf 300 m²/g beobachtet, wobei die Differenz zwischen dem Raumtemperatur und 60 °C aktiviertem Holz nur minimal ist. Anschließend werden die aktivierten Monolithe nach dem CDC-Verfahren mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung imprägniert, pyrolysiert und chloriert. Die Stickstoffphysisorptionsisothermen der erhaltenen aktivierten Holz-CDCs sind in Abbildung 4.42 a dargestellt. Die Materialien weisen Oberflächen von 585 bis 930 m²/g (Tabelle 4.7) und enge Porengrößenverteilungen im Mesoporenbereich auf. Zur weiteren Steigerung der Oberfläche wurde der Einfluss der Salzsäurekonzentration bei Raumtemperatur und 80 °C untersucht. Bei beiden Temperaturen fällt die spezifische Oberfläche durch die Behandlung mit 4 molarer statt 2 molarer HCl ab. Dieser Verlust ist aufgrund der stärkeren Ätzwirkung der heißen Säure bei 80 °C deutlicher ausgeprägter als bei Raumtemperatur. Die Porengrößenverteilungen werden verbreitert. Wie bei den physikalisch aktivierten Hölzern wird auch hier bei zu starker Aktivierung ein fortschreitender Angriff der Holzwände und damit eine Verbreiterung der gebildeten Poren beobachtet.

Die Holzwand ist aus verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aufgebaut (siehe Kapitel 2.2.1.2). Durch die Ätzung mit Salzsäure wird erst die Hemicellulose, dann die amorphen Bereiche der Cellulose und schließlich bei hohen Konzentrationen auch

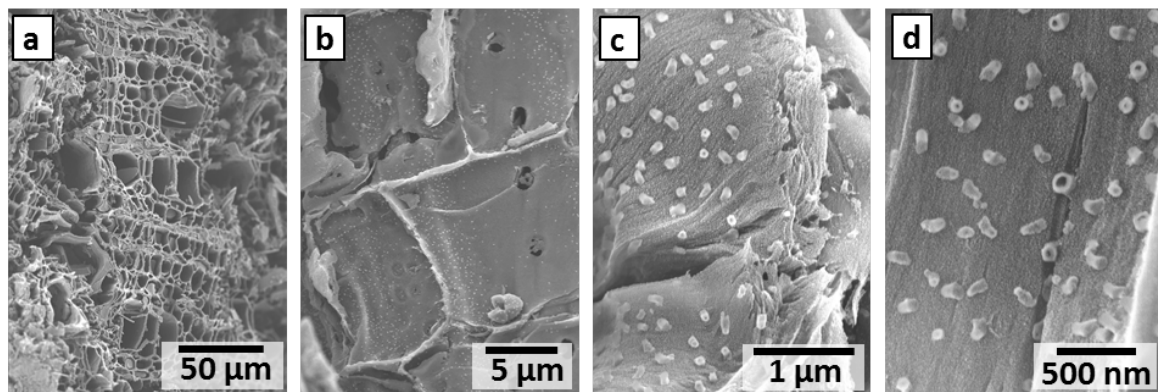


Abbildung 4.43.: REM-Aufnahmen von Birken-CDC aus HCl aktiviertem Birkentemplat (4 M, 80 °C, 24 h). Auf den stark angegriffenen Holzwänden können Cellulose-Makrofibrillen als röhren-/stäbchenförmige Ausstülpungen beobachtet werden.

die kristallinen Bereiche der Cellulose angegriffen bzw. gespalten. Die dem Zelllumen nächstgelegene Tertiär-, Sekundär- und Primärwand bestehen hauptsächlich aus Cellulosefibrillen (bis zu 90 %), welche über Hemicellulose mit Lignin verknüpft sind (Abbildung 2.3). Diese äußeren Wände können daher sehr gut von der Salzsäure zersetzt werden, während die Mittellamelle zu 90 % aus Lignin aufgebaut und so nahezu inert gegenüber der Salzsäurebehandlung ist. Die angegriffenen Wände sind in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.43 dargestellt. Auffällig sind die röhren-/stäbchenförmigen Ausstülpungen auf der Oberfläche der Holzwände. Diese ca. 70 bis 120 nm großen Ausstülpungen sind Cellulose-Makrofibrillen der Zellwand, die durch die Zersetzung der Hemicellulose, welche die Makrofibrillen in der Zellwand umgibt, freigelegt wurden. Neben den TGA-Ergebnissen kann über diese REM-Aufnahmen die bevorzugte Spaltung der Hemicellulose bewiesen werden. Durch HCl wird die Holzwand von den Lumen aus zersetzt, wobei die dünne Mittellamelle nahezu intakt und dadurch auch das Zellgerüst des Holzes erhalten bleibt, wobei die Zellwände nun deutlich dünner (Abbildung 4.43 a) und damit anfälliger auf mechanische Einwirkungen sind.

Die Ätzung mit vier molarer Salzsäure zerstört die Holzstruktur zu stark und ist deswegen als Aktivierungsmethode für Holz-CDCs nicht geeignet. Neben der Aktivierungstemperatur und Konzentration der Reagenz ist die Aktivierungszeit die dritte wichtige Einflussgröße. Durch Behandlung der Holzmonolithe bei 80 °C mit zwei molarer HCl für 48 statt 24 Stunden wurde die Oberfläche des resultierenden aktivierten Birken-CDCs von 930 auf 1200 m²/g gesteigert (Tabelle 4.7). Bei einer weiteren Verlängerung der Salzsäureeinwirkung wird die Holzstruktur zu stark angegriffen, was zur Weitung der Poren und Verringerung der Oberfläche auf 1030 m²/g führt. Auch hier gilt es, ähnlich der Aktivierung mit Wasserdampf,

die optimalen Bedingungen zu finden, bei denen die Aktivierung so stark ist, dass eine Vielzahl von Poren in die Holzwand eingebracht wird, aber andererseits nicht zu stark um die Zellwand nicht zu stark zu beschädigen.

Mittels Salzsäurebehandlung sind so Oberflächen von 630 bis 1200 m²/g bei einer Imprägnierung mit nur 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung realisierbar. Durch die Verwendung von salzsäure-aktivierten Birkentemplaten im Vergleich zu unaktiviertem Holz kann damit fast eine Verdopplung der spezifischen Oberfläche erreicht werden. Zudem wurden ähnliche Oberflächen, wie bei den über wasserdampf- oder kohlenstoffdioxid-aktivierten Holz-CDCs erzielt (H₂O: 870 - 1050 m²/g, CO₂: 500 - 1200 m²/g bei 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung). Im Gegensatz zu den physikalisch aktivierten Birken-CDCs kann durch die Säurebehandlung selektiv Hemicellulose und Cellulose aus der Holzstruktur entfernt werden. Dabei entstehen saure Oberflächengruppen, welche beim Pyrolyseprozess allerdings fast vollständig zerstört werden. Über Böhmtitration mit NaOH, Na₂CO₃, und NaHCO₃ konnten lediglich geringe Mengen von phenolischen Oberflächengruppen an den pyrolysierten Templaten und den aktivierten Holz-CDCs identifiziert werden (Abbildung A.8). Positive Wechselwirkungen zwischen den durch HCl-Behandlung eingeführten sauren Oberflächengruppen und dem SMP-10 ermöglichen eine Massezunahme bei der Infiltrierung von ca. 150 % und damit etwa dem dreifachen von unbehandeltem Holz. In wieweit die geringe Anzahl an sauren Oberflächengruppen in den finalen Holz-CDCs einen Einfluss auf die Hydrophilie der Materialien hat, wurde mittels Wasserdampfadsorption untersucht. Bei der Adsorption von Wasserdampf an Kohlenstoffmaterialien wird in Adsorption an primäre und sekundäre Adsorptionsplätze unterschieden [170, 171]. Die primären Plätze können aufgrund ihrer sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen aufbauen. Sekundäre Adsorptionsplätze stellen bereits adsorbierte Wassermoleküle dar, welche Wasserstoffbrückenbindungen zu in der Gasphase befindlichen Wassermolekülen

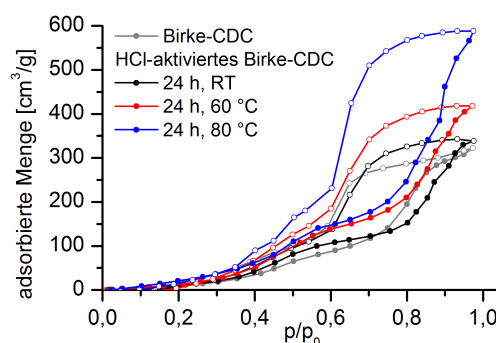


Abbildung 4.44.: Wasserisothermen von HCl-aktivierten Birken-CDCs und dem gleichbehandelten unaktivierten Birken-CDC.

aufbauen können, und so für die weitere Adsorption von Wasser auf der Oberfläche sorgen. Bei kleinen relativen Drücken erfolgt die primäre Adsorption von Wasser, welche aufgrund der wenigen hydrophilen Gruppen im Kohlenstoffmaterial sehr gering ist. Erst bei höheren Drücken wird auch an sekundäre Plätze adsorbiert, bis es bei $p/p_0 = 1$ zur vollständigen Füllung der Poren mit Wasser kommt. Die Adsorptionskapazität bei $p/p_0 = 1$ ist daher abhängig zum Porenvolumen der Materialien [170]. Die salzsäure-aktivierten Holz-CDCs zeigen in Wasserisothermen (Abbildung 4.44) eine leicht erhöhte Hydrophilie gegenüber unbehandeltem Holz-CDC. Es wird mit Erhöhung der Aktivierungstemperatur und damit dem Aktivierungsgrad, ähnlich zur Oberfläche auch ein erhöhter hydrophiler Charakter beobachtet. Proportional zum Porenvolumen steigt auch die Adsorptionskapazität der Materialien. Durch die leicht erhöhte Hydrophilie könnten säure-aktivierte Holz-CDCs Vorteile in der Adsorption von polaren Verbindungen besitzen und so beispielsweise besonders interessant für selektive Adsorptionen sein.

Basen

Kaliumhydroxid wurde zur basischen Aktivierung von Birkenholz eingesetzt. In der Literatur sind verschiedene Aktivierungsbedingungen bekannt [81, 82, 89, 110, 162, 172, 173], bei denen zwischen 0,5 - 3 g_{KOH}/g_{Holz} und sowohl pyrolysiertes, wie auch natives Holz eingesetzt werden. Dabei können Oberflächen bis zu 1900 m²/g erzielt werden. Bisher sind allerdings nur Pulversynthesen bekannt.

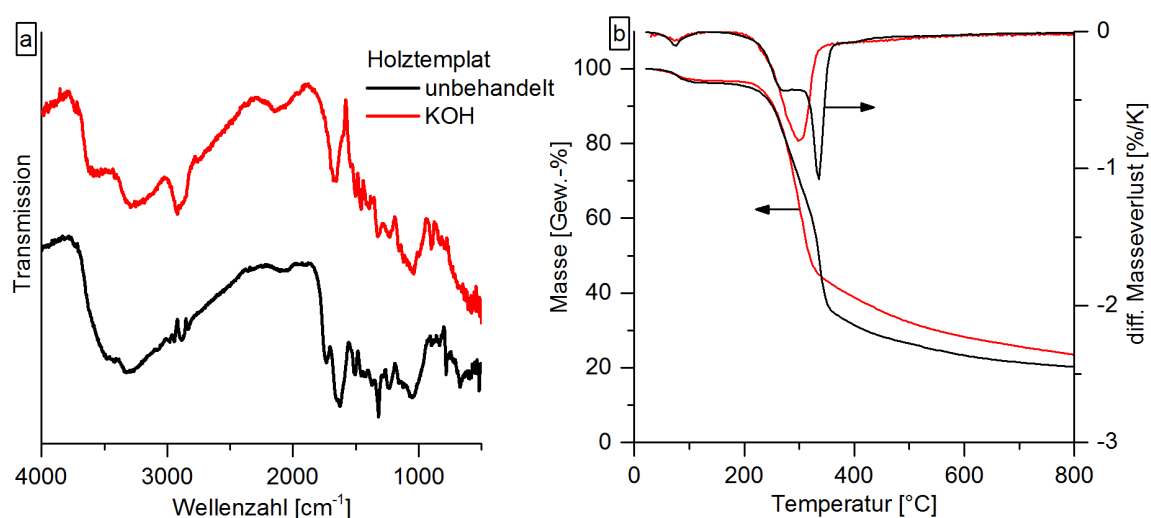


Abbildung 4.45.: Infrarotspektren (a) und Thermogravimetrische Messungen unter Argon (b) von unbehandeltem und KOH-aktiviertem Birkenholz. Das aktivierte Holz wurde vor den Messungen mit Salzsäure und anschließend mit Wasser pH-neutral und chloridfrei gewaschen.

Es wurden Birkenmonolithe bei 60 °C für 2 h mit 1 - 3 g_{KOH}/g_{Holz} versetzt. Die Reaktion der KOH-Lösung mit der Holzmatrix konnte anhand der fortschreitenden Rotbraun-Färbung der KOH-Lösung beobachtet werden. IR-Untersuchungen in Abbildung 4.45 a zeigen ähnliche Banden für eine KOH-aktivierte und eine unbehandelte Birkenprobe. Geringe Unterschiede sind bei 1500 und 1400 cm⁻¹ zu beobachten, welche auf eine Veränderung der polysaccharidischen Holzkomponenten schließen lassen. Auch in TGA-Untersuchungen (Abbildung 4.45 b) treten Unterschiede im Zersetzungsbereich von Hemicellulose und Cellulose (200 bis 400 °C) auf, wobei nicht mehr in zwei Temperatursignale unterschieden werden kann. Die Ursache liegt in Hydrolysereaktionen, welche zur Kettenverkürzung der polysaccharidischen Verbindungen vom reduzierenden Ende aus führen. Anders als bei den meisten Laubhölzern, ist die Hemicellulose der Birke aufgrund der hohen Anzahl an Galactonsäure-Gruppen [174, 175] an den Seitenketten ähnlich stabil wie die Cellulose, wodurch beide polysaccharidischen Holzbestandteile ähnliche Zersetzungsraten zeigen, was sich in einem ähnlichen thermischen Verhalten beider Komponenten äußert.

Nach der KOH-Behandlung wurden die Holzmonolithe pyrolysiert. Durch die Einlagerung von KOH in die Holzmatrix werden die Monolithe bei der Pyrolyse zu Pulverproben zerstört (Abbildung 4.46 a II, III). Das interkalierte KOH reagiert nach den in Abschnitt 2.2.2.2 beschriebenen Reaktionen mit der Holzmatrix und führt zur Vergasung des Kohlenstoffs. Durch die Interkalation des Kaliumhydroxides in die Holzkomponenten greift die große Menge an freiwerdenden Gasen nicht nur die Holzwand von außen an, sondern sprengt die Zellwände von innen auf und zerstört so vollständig die Holzstruktur. Da Pulverproben, aufgrund der zerstörten Makroporen, nicht für die Synthese trimodaler hierarchischer Holz-CDC-Materialien eingesetzt werden können, wurden Versuche mit modifizierten Synthesebedingungen durchgeführt. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur und der Einsatz von pyrolysierten Holzmonolithen zeigten dabei keine Erfolge. Auch bei diesen Synthesen wurde die monolithische Form zerstört (Abbildung 4.46a IV, V). Daraufhin wurde ein Waschprozess mit Salzsäure zwischen KOH-Aktivierung und Pyrolyse eingeführt, durch welchen Kaliumhydroxid aus der Holzstruktur entfernt wurde. Das Ausbleiben der Reaktionen des Kaliumhydroxides mit der Holzmatrix führte während der Pyrolyse des Holzes zur Beibehaltung der monolithischen und makroporigen Struktur des KOH-aktivierten Monoliths (Abbildung 4.46 a I). Dabei wurden mit 2 g_{KOH}/g_{Holz} bei 60 °C für 24 h mit 450 m²/g die größte Oberfläche des resultierenden pyrolysierten Holztemplates erzielt und die für KOH-Behandlungen typische fast ausschließlich mikroporöse Natur des Kohlenstoffes [110] wurde bestätigt. Durch Imprägnierung des KOH-aktivierten Holztemplates mit 60 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung und dem anschließenden CDC-Prozess wurde ein KOH-aktiviertes Birken-CDC mit einer spezifischen Oberfläche über 1200 m²/g und Nanoporenvolumen

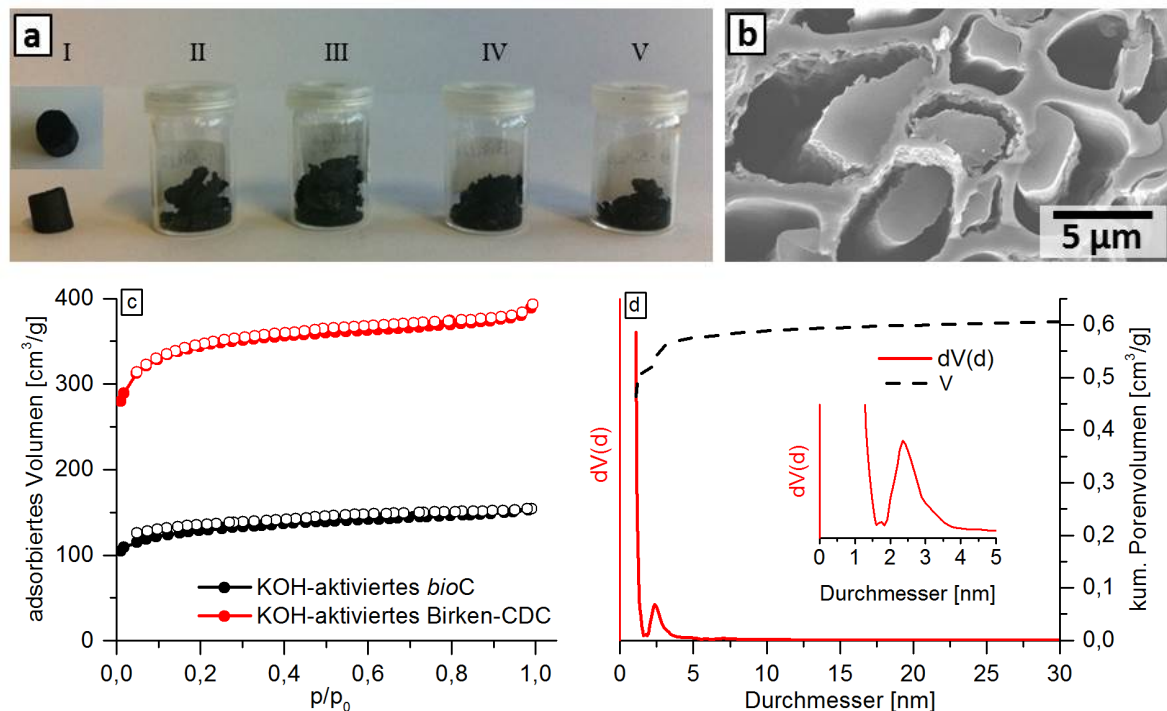


Abbildung 4.46.: Fotografien KOH-aktivierter *bioC* aus Birkenholz (a), synthetisiert über unterschiedliche KOH-Behandlungen: (I) 2 g_{KOH}/g_{Holz}, 60 °C, nativer Monolith, Waschung mit HCl und H₂O zwischen KOH-Behandlung und Pyrolyse, (II) 3 g_{KOH}/g_{Holz}, 60 °C, nativer Monolith, ohne intermediäre Waschung (III) 1 g_{KOH}/g_{Holz}, 60 °C, nativer Monolith, ohne intermediäre Waschung (IV) 1 g_{KOH}/g_{Holz}, Raumtemperatur, nativer Monolith, ohne intermediäre Waschung, (V) 1 g_{KOH}/g_{Holz}, Raumtemperatur, pyrolysiertes Monolith, ohne intermediäre Waschung. REM-Aufnahme (b) des KOH-aktivierten Birken-CDCs, synthetisiert aus dem aktivierten Monolith (I) und Imprägnierung mit 60 Gew.-% Polycarbosilan. Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) (c) des KOH-aktivierten *bioC*-Monolithen (I) und des resultierenden Birken-CDCs. Porengrößenverteilung und kumulatives Porenvolumen (d) des KOH-aktivierten Birken-CDCs.

von 0,61 cm³/g erzielt (Abbildung 4.46 c, d), welches ebenfalls ein hohes Mikroporenvolumen von 0,52 cm³/g und sehr kleine Mesoporen um 2,3 nm aufweist.

Eine dem CDC-Verfahren vorgelagerte KOH-Aktivierung ermöglicht demnach die Darstellung von Kohlenstoffmaterialien mit spezifischen Oberflächen im gleichen Größenbereich wie salzsäure- und kohlenstoffdioxid-aktivierte Holz-CDCs, was einer Verdopplung im Vergleich zu unbehandelten Holz-CDCs entspricht. Damit ist es auch über diese Aktivierungsmethode gelungen, durch die Kombination von makroporösem Holzsystem mit dem CDC-Prozess hochporöse hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien zu synthetisieren.

4.3.2. Verhalten anderer Holzarten in der Kombination von Holztemplataktivierung und CDC-Synthese

Aus den sieben in dieser Arbeit verwendeten Holzarten wurden Fichte, als Nadelholzvertreter, Buche und Eiche, als dickwandige Laubhölzer, und Balsa, als dünnwandiges Laubholz, ausgewählt. Diese wurden chemisch mit Salzsäure oder physikalisch mit Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid aktiviert.

Salzsäureaktivierung

Die ausgewählten Holzarten wurden bei 80 °C für 24 Stunden mit 2 mol/L Salzsäure behandelt und nachfolgend pH-neutral gewaschen. Durch Imprägnierung der so präparierten Holztemplate mit 60 und 100 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung und anschließender Pyrolyse und Chlorierung wurden aktivierte Holz-CDCs erhalten. Dabei zeigten die aktivierten Fichten-CDCs spezifische Oberflächen von 1090 bzw. 1150 m²/g, was einer Verdopplung zum unbehandelten Fichten-CDC entspricht. Es wurde bei der Synthese weder die monolithische Form, noch das Makroporengerüst des Holzes zerstört. Durch die Verwendung von Nadelhölzern sind so Holz-CDCs mit ähnlichen Oberflächen wie die bereits besprochenen aktivierten Birken-CDCs, aber mit kleineren Makroporenvolumina und einer engeren Makroporenverteilung, bedingt durch die natürliche Mikrostruktur der Holztemplate, zugänglich. Das dünnwandige Balsaholz wird während des Aktivierungsprozesses stark von der Salzsäure angegriffen. Nach dem CDC-Prozess ist die monolithische Form zwar erhalten, jedoch ist diese mechanisch sehr labil. Die in Abbildung 4.47 a dargestellte REM-Aufnahme zeigt die durch den Aktivierungs- und CDC-Prozess dünneren und verformten Holzwände. Es sind über dieses Verfahren Holz-CDCs mit spezifischen Oberflächen bis zu 1580 m²/g und hohen Makroporenvolumina von 3 cm³/g zugänglich. Aufgrund ihrer geringen mechanischen Stabilität, wodurch das Makroporensystem leicht zerstört werden kann, sind diese Materialien allerdings nur bedingt als poröse Formkörper einsetzbar. Das HCl-aktivierte Buchen-CDC weist eine Oberfläche von lediglich 395 m²/g auf, welche im selben Größenbereich wie unaktiviertes Buchen-CDC liegt. Der geringe Masseverlust von nur 5 % während der Aktivierung und die nur geringen Veränderungen der Holzwand weisen auf eine sehr geringe Aktivierung des Buchenholzes hin. Zudem zeigten Stickstoffphysisorptionsmessungen des aktivierten Buchentemplates nur geringe Stickstoffaufnahmen im Bereich des unaktivierten Buchentemplates.

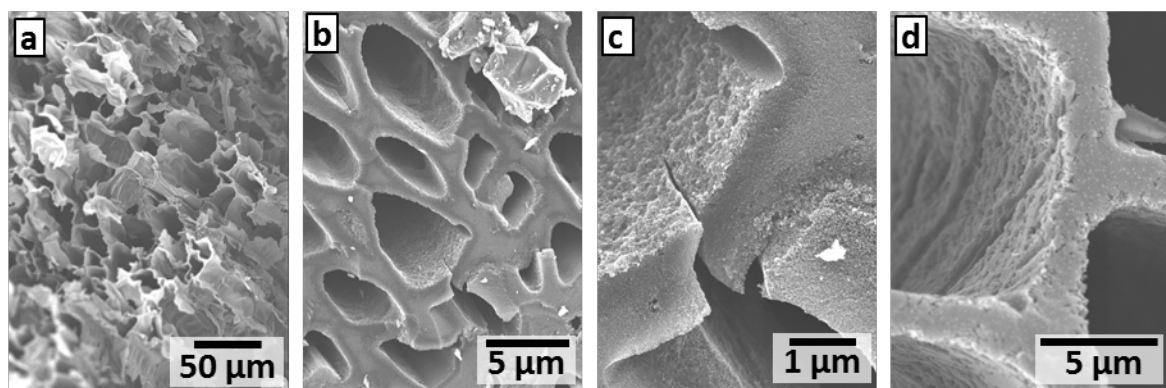
Die im Gegensatz zum Birkenholz deutlich stärkere Tertiärwand, welche die celluloseiche Primär- und Sekundärwand des Holzes vor Umwelteinflüssen schützen soll, könnte die höhere Stabilität des Buchenholzes gegen die selektive Ätzung durch HCl erklären.

Tabelle 4.8.: Spezifische Oberfläche aktivierter Holz-CDCs verschiedener Holzarten für Imprägnierung mit 60 oder 100 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung.

Aktivierungsmittel	spezifische Oberfläche [m^2/g]			
	Fichte	Balsa	Buche	Eiche
HCl	1090 - 1150	1300 - 1580	395	—*
H ₂ O	785 - 860	—†	500 - 600	400
CO ₂	865	—†	935	1000 - 1100

* Keine Probe vorhanden.

† Vollständige Zerstörung der Holzstruktur durch den Aktivierungsprozess.

Abbildung 4.47.: REM-Aufnahmen von HCl-aktivierten Balsa-CDC (a), CO₂-aktivierten Buchen-CDC (b, c) und H₂O-aktivierten Fichten-CDC (d).

Aktivierung mit H₂O/CO₂

Bei der physikalischen Aktivierung mit Wasserdampf oder CO₂ wird anders als bei chemischen Aktivierungsreagenzien das Kohlenstofftemplat unspezifisch angegriffen und oxidiert. Bei einer Wasserdampfbehandlung mit 82,8 g/m³ Wasserdampf (Wasserdampfsättigung bei 50 °C) oder einer CO₂-Behandlung bei 950 °C und anschließendem CDC-Verfahren wurden aktivierte Fichten-CDCs mit Oberflächen bis 865 m²/g synthetisiert. Diese weisen stark angegriffene Holzwände auf, wobei die Holzstruktur intakt bleibt. Entgegen den physikalisch aktivierten Birken-CDCs wird beim Nadelholz nur ein marginaler Unterschied beider Aktivierungsmittel beobachtet.

Durch Wasserdampfaktivierung wurden aktivierte Eichen- und Buchenholzmonolithe mit intaktem Makroporensystem erhalten, welche geringe spezifische Oberflächen von ca. 100 m²/g aufweisen. Durch das anschließende CDC-Verfahren resultieren Materialien mit Oberflächen

von 500 bis 600 m²/g, was dem 1,25- bis 1,5-fachem vom unbehandeltem Buchen- bzw. Eichen-CDC entspricht. Bei einer Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid bei 950 °C kann die Oberfläche sogar deutlich auf 935 m²/g für Buchen-CDC und 1000 bis 1100 m²/g für Eichen-CDC, bei Imprägnierung mit 60 und 100 Gew.-%iger Polycarbosilanlösung gesteigert werden. Der hohe Aktivierungsgrad ist deutlich an den stark angegriffenen Holzwänden in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.47 sichtbar. Es resultiert eine breitere Mesoporenverteilung, wobei 10 nm nicht überschritten werden. Durch die CO₂-Aktivierung ist es so erstmals möglich, auch bei den dickwandigen Holzarten Eiche und Buche spezifische Oberflächen von ca. 1000 m²/g zu erzielen.

4.3.3. Zwischenfazit II

Zusammenfassend sind sowohl physikalische, als auch chemische Aktivierungsmethoden zur Einbringung von Meso- und Mikroporen in die makroporöse Holzmatrix geeignet. Dadurch kann zum Einen der Anteil an unporösem Kohlenstoff im resultierenden CDC gesenkt und zum Anderen durch eine verbesserte Diffusion des Polycarbosilans mehr CDC-Material in das Holztemplat eingebracht werden, was zu Oberflächensteigerungen von bis zu 250 % führt. Über die Aktivierung der Hölzer sind so hierarchische Kohlenstoffmaterialien mit hohen Oberflächen auch ohne lange Imprägnierzeiten und Mehrfachimprägnierung, welche zur starken Zusetzung des Makroporensystems führen, möglich. Durch die Wahl des Aktivierungsmittels, Konzentration, Aktivierungszeiten und der Holzart sind so Holz-CDCs mit Oberflächen, Porengrößen und Porenvolumina in einem breiten Bereich zugänglich. Zu starke Aktivierungsprozesse führen allerdings zu einem hohen Masseverlust und zur fortschreitenden Zerstörung des Materials. So ist Salpetersäure, im Unterschied zu Salzsäure, Phosphorsäure und Kaliumhydroxid zur Behandlung nicht geeignet. Bei Birkenholz werden im Gegensatz zu physikalischen Aktivierungsmethoden durch die selektive Ätzung bei allen chemischen Aktivierungsreagenzien schmalere Porengrößenverteilungen der aktivierten Hölzer und damit auch der resultierenden Holz-CDCs identifiziert. Die größte spezifische Oberfläche kann bei CO₂-Aktivierung bei 950 °C mit fast 1800 m²/g erzielt werden.

Beim Vergleich unterschiedlicher Holzarten wird deutlich, dass sich die Wirkung der verschiedenen Aktivierungsmittel stark unterscheidet. Während Birkenholz-CDCs durch CO₂ und chemische Aktivierungsmittel deutlich höhere spezifische Oberflächen als mit Wasserdampf behandelte Proben zeigen, weisen Fichten-CDCs bei Säurebehandlung höhere Oberflächen als bei physikalischen Aktivierungen auf. Das dünnwandige Balsaholz wird bei der Aktivierung mit Säure so stark beschädigt, dass die Stabilität der Holzstruktur stark nachlässt. Dagegen sind dickwandige Hölzer deutlich resistenter gegen Säureeinwirkung als Birke- oder Balsaholz, wodurch keine merklichen Änderungen zum unbehandeltem Holz-CDC resultieren.

Durch Wasserdampf- und CO_2 -Aktivierung ist es allerdings möglich, auch aus diesen Hölzern hochporöse Kohlenstoffe mit trimodaler Porenverteilung und hohen spezifischen Oberflächen um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ zu synthetisieren.

4.4. Holztemplate zur Synthese von CDC-Stäbchen

Über Kombination des makroporösen Holzes mit dem CDC-Prozess können poröse Kohlenstoffe mit Poren sowohl im Mikro-, Meso-, wie auch Makroporenbereich erhalten werden. In den folgenden Abschnitten werden CDC-Materialien vorgestellt, bei welchen das Holz lediglich als formgebendes Templat fungiert und während der Synthese wieder entfernt wird.

4.4.1. Synthese von hochporösen Fichten-CDC-Stäbchen

Zur Synthese von stäbchenförmigen CDC-Strukturen wurde Fichtenholz als monolithisches Templat eingesetzt. Der Syntheseweg ist schematisch in Abbildung 4.48 dargestellt.

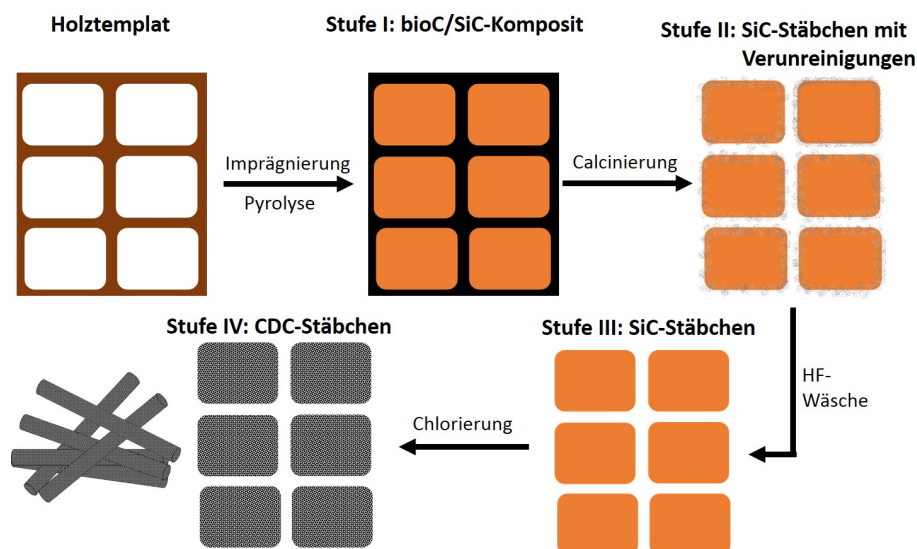


Abbildung 4.48.: Schematische Darstellung der CDC-Stäbchen-Synthese. Dabei wird das Holztemplat mit Polycarbosilanlösung imprägniert und anschließend pyrolysiert. Beim erhaltenen *bioC/SiC*-Komposit wird das Holztemplat durch Calcinierung unter Luft entfernt, wodurch SiC-Stäbchen mit SiO_2 -Verunreinigungen entstehen. Durch die fehlende Kohlenstoffmatrix liegen diese Stäbchen nun nicht mehr geordnet vor. Die Verunreinigungen der SiC-Stäbchen werden mit Flusssäure entfernt, bevor die SiC-Stäbchen über Chlorierung zu CDC-Stäbchen umgesetzt werden.

Das Fichtenholztemplat wurde im ersten Schritt mit Polycarbosilanlösung imprägniert. Um eine gute Replikastruktur des Holzes zu erlangen ist eine möglichst vollständige Füllung der Holzzellen mit Polycarbosilan notwendig. Dazu wurde das Holz für sieben Tage mit unverdünnter Polycarbosilanlösung imprägniert und anschließend pyrolysiert, bevor dieser Prozess ein zweites Mal wiederholt wurde. Die Ausbeute an finalen CDC-Strukturen ist stark von der infiltrierten Polycarbosilanmenge abhängig und kann über die Anzahl an Imprägnierungen gesteuert werden. Dabei ergeben sich allerdings auch veränderte Verhalten in den nachfolgenden Syntheseschritten, auf welche in Abschnitt 4.4.2.3 näher eingegangen wird.

Bei zweimaliger Imprägnierung für sieben Tage können ca. 100 mg CDC-Stäbchen aus einem Gramm nativem Holztemplat gewonnen werden. REM-Aufnahmen des durch Pyrolyse erhaltenen *bioC*/SiC-Komposits und aller nachfolgenden Syntheseschritte sind in Abbildung 4.49 dargestellt. Die nahezu vollständige Füllung der Tracheiden ist deutlich sichtbar. Nachfolgend wird das Holztemplat bei 550 °C durch Calcinierung unter Luftatmosphäre entfernt, wobei die Füllung der Holzzellen, welche Replikastrukturen der Makroporen entspricht, zurückbleibt. Aufgrund der langen spindel-/stäbchenförmigen Zellform wurden 8 μm x 1,5 mm große stäbchenförmige Siliziumcarbidstrukturen erhalten. Diese liegen größtenteils ungeordnet vor, wobei auch aneinander haftende Stäbchenstrukturen zu beobachten sind, was auf den Imprägnierungsprozess zurückgeführt werden kann. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 und 4.2 angesprochen dringt das Polycarbosilan über Tüpfel und durch die Holzwand in die Holzzellen ein. Durch thermische Zersetzung des Polycarbosilans zu SiC und dessen Reaktion mit sauerstoffhaltigen Gasen, welche durch die Zersetzung des Holzes bei der Pyrolyse entstehen, resultiert nach der Pyrolyse ein geringer silikatischer und Siliziumcarbid-Anteil in den Holzwänden, welcher nach Calcinierung als Verbindung zwischen den aus den Holzzelllumen hervorgegangenen SiC-Stäbchen fungiert. Die SiC-Stäbchen werden bei der Calcinierung teilweise verbrannt, sodass relativ hohe Sauerstoffgehalte von 32,1 Gew.-% über EDX detektiert wurden, welche anhand von IR-Untersuchungen (Abbildung 4.50 a) Siliziumoxid bzw. silikatischen Spezies zugeordnet werden können. Teile dieser Verunreinigungen konnten durch HF-Wäsche entfernt werden, Sauerstoffanteile von 13,2 Gew.-% wurden aber auch in diesen gewaschenen Proben detektiert, was einem SiO₂-Anteil der SiC-Strukturen von 18 % entspricht. Nach dem Waschprozess wurden keine Stäbchen-Agglomerate mehr beobachtet, was den Schluss zulässt, dass die stäbchen-verbindende Substanz einen hauptsächlich silikatischen Charakter aufwies und vollständig entfernt werden konnte. Im finalen Chlorierungsschritt reagiert Siliziumcarbid mit dem heißen Chlorgas zu amorphem CDC-Material und gasförmigem Siliziumtetrachlorid, welches die Probe verlässt. Auch das IR-Spektrum (Abbildung 4.50 a), welches keine SiC- oder SiO-Banden mehr aufweist, und EDX-Messungen (Abbildung 4.49 e) zeigen die quantitative Umsetzung der SiC- zu CDC-Stäbchen.

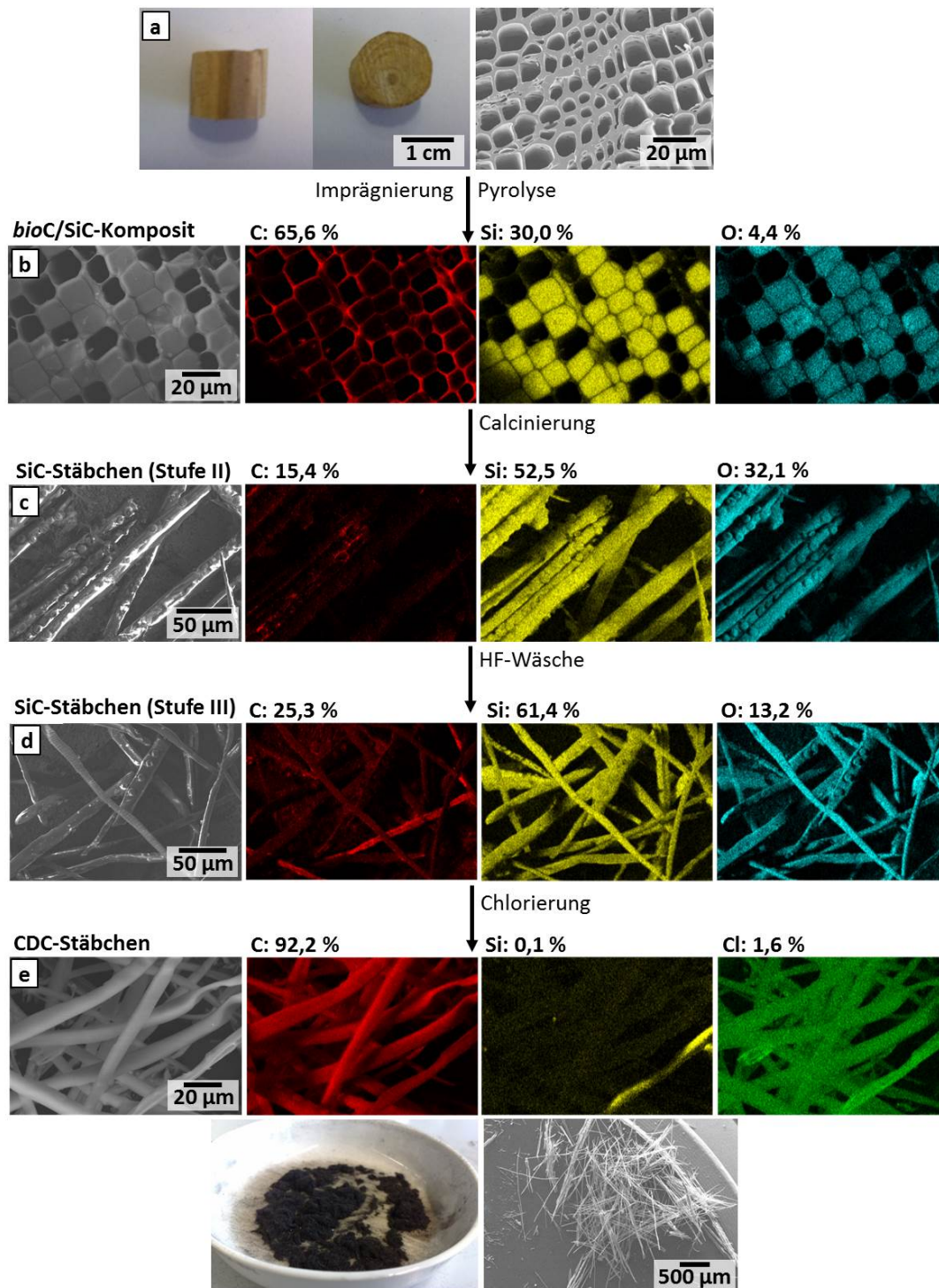


Abbildung 4.49.: Fotografien, REM- und EDX-Mapping-Aufnahmen des Templates, der Zwischenstufen und des finalen Produktes bei der Fichten-CDC-Stäbchensynthese. Fichtenholztemplate (a), *bioC*/SiC-Komposit (b), SiC-Stäbchen mit Verunreinigungen (c), SiC-Stäbchen nach HF-Wäsche (d), CDC-Stäbchen (e). Probenzusammensetzung in Gew.-% ergab sich aus EDX- und Elementaranalyse (Rest Wasserstoff bzw. bei CDC-Stäbchen Wasserstoff und Sauerstoff).

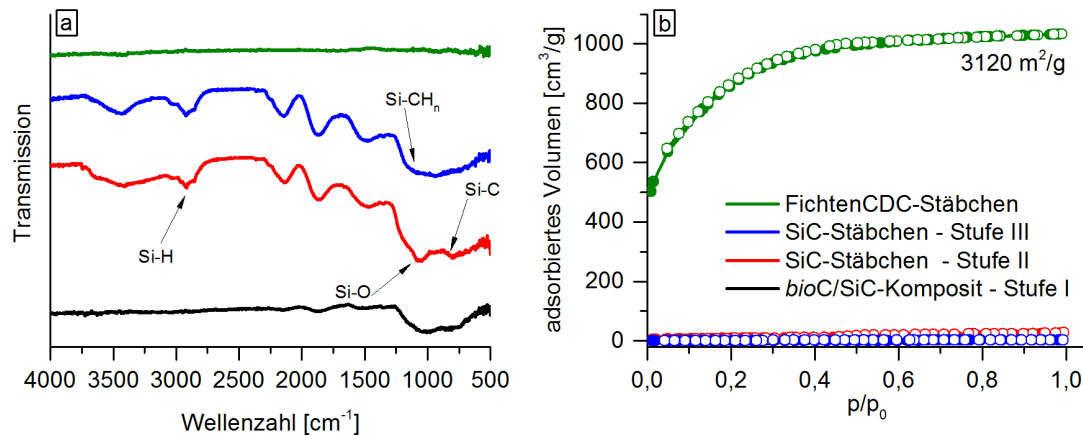


Abbildung 4.50.: Infrarotspektren (a) und Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) (b) aller Synthesestufen der Fichten-CDC-Stäbchen.

Die synthetisierten CDC-Stäbchen sind dabei ein exaktes Negativ der Holzporen. Aufgrund der geringen Größenunterschiede der einzelnen Holzzellen im Fichtenholz wurden CDC-Stäbchen in einem engen Größenbereich im Durchmesser erhalten. Die Länge der Stäbchen wird von der Größe der Holzzellen und des Fichtentemplates beeinflusst. Da das verwendete Fichtentemplat deutlich länger als eine Holzzelle ist, besitzen CDC-Stäbchen von innenliegend gefüllten Zellen die Länge einer Holzzelle. Durch das Sägen des Holzmonolithen sind Zellen am Rand verkürzt, was sich in kürzeren CDC-Stäbchen äußert. Je kleiner das Holztemplat, desto breiter ist die Längenverteilung der Holzstäbchen. Zur Synthese gleichmäßiger CDC-Stäbchen empfiehlt sich daher die Verwendung langer Holzmonolithe. Allerdings treten hierbei Stofftransportlimitierungen im Monolithen auf, sodass die Füllung unter den beschriebenen Parametern nicht vollständig sein kann und zur optimalen Nutzung des Templates die Imprägnierbedingungen an die jeweilige Templatgröße angepasst werden müssen. Durch Besonderheiten einzelner Holzzellen ergeben sich interessante Struktur motive auf den Stäbchen, welche in Abbildung 4.51 b - f, h dargestellt sind.

Der Hauptteil der CDC-Stäbchen weist eine glatte Oberfläche auf, es sind allerdings auch $8,5 \times 8,5 \mu\text{m}$ große knöpfchenförmige Ausstülpungen und Einbuchtungen auf den Stäbchen und spiralförmige Stäbchen (ca. $2,5 \mu\text{m}$) zu sehen. Die Spiralform ergibt sich als Negativ von spiraligen Holzwänden (Abbildung 4.51 g), welche im Spätholz der Nadelhölzer sehr verbreitet sind und dort zur Vergrößerung der Oberfläche zum Ziel einer verbesserten Nährstoffaufnahme beitragen. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 angesprochen, entsprechen knöpfchenförmige Strukturen gefüllten Hoftüpfeln. Dabei wird der Porus und die Größe des Tüpfelhofes exakt wiedergegeben. Einbuchtungen stellen das Negativ geschlossener Tüpfel dar. Auch bei diesen können Tüpfelmerkmale, wie Porus- und Hofgröße, identifiziert werden.

Die in Abbildung 4.50 b dargestellten Stickstoffphysisorptionsisothermen zeigen die Ent-

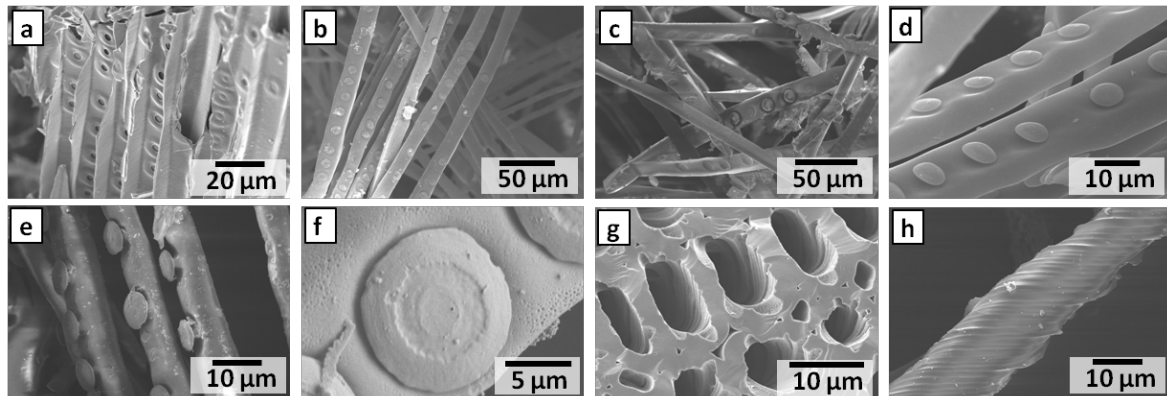


Abbildung 4.51.: REM-Aufnahmen von Fichtenholztemplat (a, g) und Fichten-CDC-Stäbchen (b-f, h). Knöpfchenförmige Ausstülpungen (b-e) und Einbuchtungen (c) sowie spiralförmige Fichten-CDC-Stäbchen (h) sind sichtbar.

wicklung der spezifischen Oberfläche während des Syntheseprozesses. SiC-Stäbchen, wie auch das *bioC*/SiC-Komposit und das Fichtenholztemplat sind nahezu unporös, erst durch die Chlorierung und Entfernung der Siliziumatome unter Bildung des CDC-Materials wurde eine hohe innere Oberfläche der Materialien generiert. Am Isothermenverlauf (Typ I) ist der vorrangig mikroporöse Charakter der CDC-Stäbchen deutlich sichtbar. Dabei besitzen die dargestellten Fichten-CDC-Stäbchen sehr hohe Oberflächen von $3120 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von $1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$. Damit zeigen sie, verglichen mit in der Literatur bereits bekannten CDC-Strukturen, herausragend hohe spezifische Oberflächen. Trotz ihrer hohen Porosität und geringen Durchmesser weisen sie eine hohe mechanische Stabilität auf. Aufgrund dieser Eigenschaften und ihrer sehr geringen Dichten von nur $0,05 \text{ g/cm}^3$ stellen sie vielversprechende Materialien für die Anwendungen in Vliesen oder als Katalysatoren/Adsorbentien in Wirbelschichtreaktoren, z.B. zur Abgasreinigung [176, 177], dar.

4.4.2. Veränderung der Syntheseparameter

Bei der Synthese von CDC-Stäbchen aus Holztemplaten gibt es ähnlich zu den bereits vorgestellten Holz-CDC-Synthesen die Möglichkeit über die Variation der Syntheseparameter spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Form der Endprodukte zu beeinflussen. Eine zentrale Rolle spielt hierbei der mehrstufige Syntheseverlauf bzw. Änderungen in dessen Ablauf. Dabei stellen die Wahl des Templates und die Anzahl an Imprägnierungen die wichtigsten Einflussgrößen dar.

4.4.2.1. Vergleich unterschiedlicher Holztemplate

Neben Fichtenholz wurde Birken- und Balsaholz zur Synthese von holztemplatierten CDC-Stäbchen eingesetzt. Nach zweimaliger Imprägnierung, Pyrolyse, Calcinierung, HF-Wäsche und Chlorierung wurden die in Abbildung 4.52 dargestellten CDC-Stäbchen erhalten.

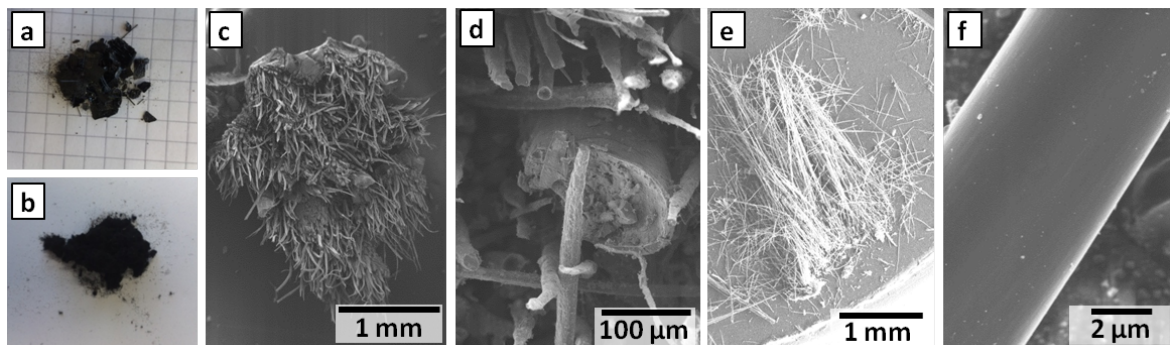


Abbildung 4.52.: Fotografien und REM-Aufnahmen von Balsa-CDC-Stäbchen (a, c, d) und Birken-CDC-Stäbchen (b, e, f).

Wie auf der Fotografie und den REM-Aufnahmen sichtbar, werden mit Balsaholz als Templat stäbchenförmige Kohlenstoffstrukturen, welche stark aneinander gebunden sind, erhalten. Die dünnen Wände des Balsaholzes ermöglichen eine gute Imprägnierbarkeit des Holzes, was zu hohen SiC-Gehalten in den Holzwänden führt. Anders als bei den Fichten-CDC-Stäbchen ist deren silikatischer Anteil durch Pyrolyse des *bioC*/SiC-Komposits und anschließende Calcinierung sehr gering, sodass auch nach der HF-Wäsche und Chlorierung dieses in die Zellwände eingedrungene Material, welches die CDC-Stäbchen zusammenhält, vorhanden bleibt. Als Folge entstehen verbundene CDC-Stäbchen-Strukturen, in denen die Stäbchen longitudinal ausgerichtet sind. Da sowohl die Gefäße, wie auch die Librifasern gefüllt wurden, weisen die Stäbchen Durchmesser von 30 bis 100 µm auf (Abbildung 4.52 c, d). Balsa-CDC-Stäbchen besitzen Oberflächen von bis zu 2600 m²/g.

Bei Birkenholz kann durch die bereits bei der Synthese von Holz-CDC-Materialien bemerkte bessere Polycarbosilan-Imprägnierbarkeit des Birkenholzes im Vergleich zum Fichtenholz eine höhere Ausbeute an CDC-Stäbchen von ca. 180 mg/g_{natives Holz} erzielt werden. CDC-Stäbchen mit einer breiten Größenverteilung von 5 bis 30 µm im Durchmesser wurden aufgrund der Birkenholzstruktur mit verschiedenen Zelltypen und -formen erhalten, welche zudem mit 2 mm deutlich länger als Fichten-CDC-Stäbchen sind. Glatte Zellwände und einfache Tüpfel des Birkenholzes führen zu Birken-CDC-Stäbchen mit vorrangig glatten Oberflächen und nur sehr wenigen Ausstülpungen. Trotz der besseren Imprägnierbarkeit ist der SiC-Gehalt der Holzzellwände im *bioC*/SiC-Komposit sehr gering (siehe Abbildung 4.11 Kapitel 4.1.2.2), weswegen wie bei Birkenholz freie ungeordnete CDC-Stäbchen resultieren.

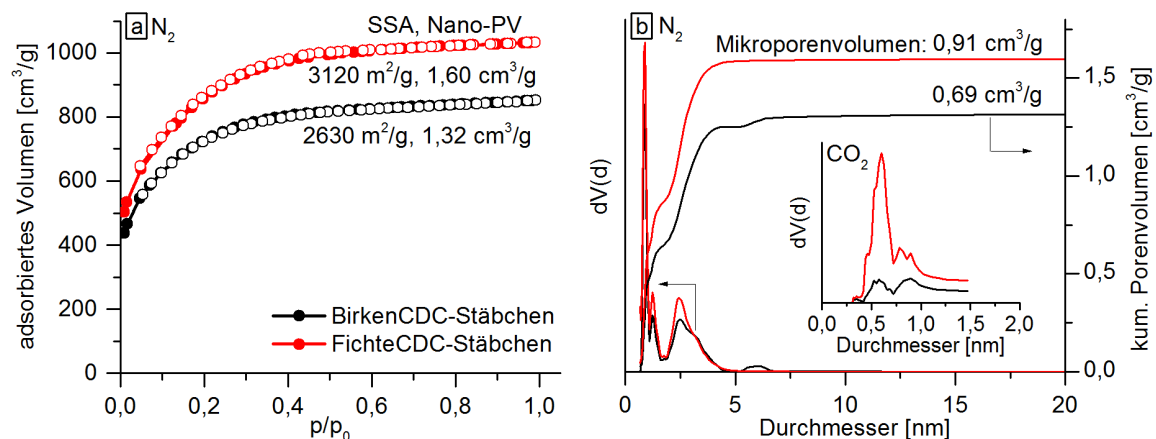


Abbildung 4.53.: Stickstoffphysorptionsisothermen (77 K) (a) und korrespondierende Porengrößenverteilungen (b) von Birken-CDC- und Fichten-CDC-Stäbchen, sowie spezifische Oberflächen, Nanoporenvolumina und Mikroporenvolumina. Inset von (b) zeigt die Mikroporenverteilung beider Materialien bestimmt durch CO₂-Physorption.

Mit 2630 m²/g besitzen Birken-CDC-Stäbchen sehr hohe spezifische Oberflächen. Die in Abbildung 4.53 b dargestellten Porengrößenverteilungen zeigen den hohen Mikroporenanteil der CDC-Stäbchen beider Holzarten, sowie Mesoporen ähnlicher Größe und Verteilung.

Damit besitzen Fichten-CDC-, Birken-CDC- und Balsa-CDC-Stäbchen Oberflächen, die die in der Literatur bekannten holzbasierten Fasern um mehr als das 4,5-fache übersteigen [111].

4.4.2.2. Untersuchungen zum Syntheseverlauf an Birken-CDC-Stäbchen

Über die Wahl des Holztemplates kann die Größe und Form der Stäbchen, sowie deren Oberfläche gesteuert werden. Weitere Variationsmöglichkeiten bietet der mehrstufige Syntheseverlauf, bestehend aus Imprägnierung, Calcinierung, HF-Wäsche und Chlorierung. Bedingt durch die Calcinierung des bioC/SiC-Komposits besitzen die SiC-Stäbchen einen hohen silikatischen Anteil. Im Kroll-Prozess, welcher zur Darstellung von reinem Titan genutzt wird, reagiert Titandioxid mit Chlorgas und Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Titan-tetrachlorid (Gleichung 4.7). Oschatz et al. [178] zeigten, dass bei einem Überschuss von Kohlenstoff dieser Prozess auch zur Synthese von porösen Kohlenstoffmaterialien, den sogenannten Kroll-Kohlenstoffen, genutzt werden kann. Durch die Beschichtung von Silika- oder Titandioxidpartikeln mit Saccharose, anschließender Pyrolyse und Chlorierung sind mikro-mesoporöse Kohlenstoffe mit bis zu 2000 m²/g darstellbar.

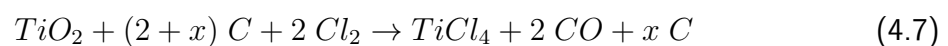


Tabelle 4.9.: Spezifische Oberfläche und Nanoporenvolumen verschiedener Birken-CDC-Stäbchen.

CDC-Stäbchen	Syntheseweg [†]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]
Birke	Imp (2x) - Calc - HF - Cl ₂	2630	1,32
Birke	Imp (2x) - Calc - Cl ₂ - HF	2510	1,30
Birke	Imp (2x) - Calc - Cl ₂	2170	1,20

[†] Imp (2x) - doppelte Imprägnierung, Calc - Calcinierung, HF - HF-Wäsche, Cl₂ - Chlorierung

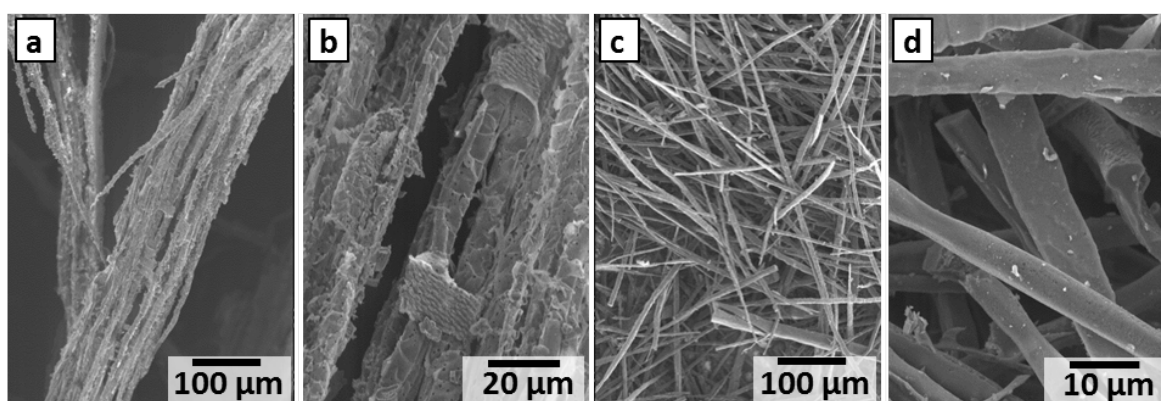


Abbildung 4.54.: REM-Aufnahmen von Birken-CDC-Stäbchen synthetisiert durch Imprägnierung - Calcinierung - Chlorierung (a, b) und Imprägnierung - Calcinierung - Chlorierung - HF-Wäsche (c, d).

Die Einbringung einer zusätzlichen Porosität in die Holz-CDC-Stäbchen durch die Reaktion der SiO₂-reichen SiC-Stäbchen (Zwischenstufe II) mit Chlorgas entsprechend des Kroll-Prozesses ist daher durchaus denkbar. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden *bioC*/SiC-Komposite aus Birkenholz calciniert und anschließend ohne zusätzliche HF-Wäsche bei 800 °C chloriert. Die resultierenden stäbchenförmigen Kohlenstoffstrukturen sind stark agglomeriert (Abbildung 4.54 a, b) und besitzen noch einen hohen Silizium- und Sauerstoffanteil von 10 bzw. 12 %. Die Stickstoffphysisorptionsisotherme und die Porengrößenverteilung des Produktes sind in Abbildung A.9 dargestellt.

Die spezifische Oberfläche der CDC-Stäbchen sinkt auf 2170 m²/g ab. Eine Änderung der Porengröße durch einen möglichen Kroll-Prozess kann nicht festgestellt werden. Beide Fakten und die EDX/REM-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die in den SiC-Stäbchen enthaltenen silikatischen Verbindungen während der Chlorierung nicht reagieren und als unporöse Masse im Endprodukt vorhanden bleiben. Dies wird durch die Tatsache, dass durch eine anschließende HF-Wäsche CDC-Stäbchen mit nahezu identischer Oberfläche und

Porenvolumen wie die durch den in Abbildung 4.49 beschriebenen Syntheseverlauf synthetisierten CDC-Stäbchen gewonnen werden, unterstützt. Zudem wird durch eine anschließende HF-Wäsche die Verbindungssubstanz der einzelnen Stäbchen entfernt, sodass ungeordnete CDC-Stäbchen vorliegen (Abbildung 4.54 c, d), was die in Kapitel 4.4.1 getroffene Annahme, dass die Stäbchenstrukturen von silikatischen Spezies zusammengehalten werden, bekräftigt. Zusammenfassend ist festzustellen, dass zum Erzielen einer hohen Oberfläche die Entfernung silikatischer Spezies durch HF-Wäsche unabdingbar ist, wobei aufgrund der Inertheit dieser Spezies während der Chlorierung der Reinigungsschritt sowohl vor wie auch nach der Chlorierung durchgeführt werden kann.

4.4.2.3. Synthese von Fichten-CDC-Stäbchen mit unterschiedlicher Anzahl an Imprägnierungen

Die Ausbeute an CDC-Stäbchen hängt stark von der Menge an in die Holzstruktur infiltriertem Polycarbosilan ab. Bei ein-, zwei- oder dreimaliger Imprägnierung wurde die Ausbeute von 40 mg/g_{Holz} über 100 mg/g_{Holz} auf 170 mg/g_{Holz} gesteigert, wobei eine Änderung der Morphologie der Fichten-CDC-Stäbchen und deren spezifischer Oberfläche festgestellt wurde.

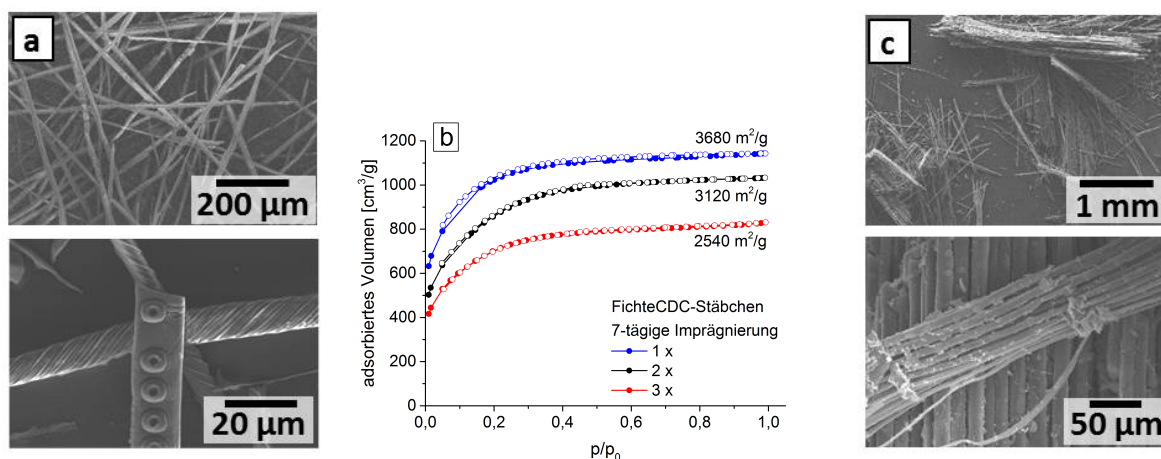


Abbildung 4.55.: REM-Aufnahmen von Fichten-CDC-Stäbchen, synthetisiert durch ein- (a) und dreimalige (c) Imprägnierung, sowie zugehörige Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) und spezifische Oberflächen (b).

In REM-Aufnahmen (Abbildung 4.55 c) wird die deutliche Agglomeration der CDC-Stäbchen bei mehrmaliger Imprägnierung sichtbar. Durch die längere Imprägnierung (dreimalig) dringt mehr Polycarbosilan in die Holzwände ein, wobei anders als bei zweimaliger Imprägnierung der Sauerstoffgehalt der Holzwände nun nicht mehr ausreicht um mit dem eingedrungenen

Polycarbosilan vollständig zu silikatischen Spezies zu reagieren. Dies äußert sich in einem merklichen SiC-Anteil in den Wänden, welcher über Calcinierung und HF-Wäsche nicht entfernt wird und so auch nach der Chlorierung nun als CDC-Material zwischen den Stäbchenstrukturen verbleibt und diese zusammenhält. EDX-Untersuchungen vor und nach der Chlorierung zeigten trotz HF-Wäsche einen Sauerstoffanteil von ca. 25 %. Die Ursache könnte in silikatischen Verbindungen, welche in Siliziumcarbid eingekapselt vorliegen und so bei der HF-Wäsche nicht vollständig entfernt werden, liegen. Die geringere spezifische Oberfläche von $2540 \text{ m}^2/\text{g}$ in Gegensatz zu $3120 \text{ m}^2/\text{g}$ und $3680 \text{ m}^2/\text{g}$ für zwei- und einmal imprägnierte Fichten-CDC-Stäbchen könnte auf unporöse Anteile in den Stäbchen hinweisen und stützt wie der Siliziumanteil von 4 % und die im IR identifizierten Si-O-Schwingungen in den finalen Fichten-CDC-Stäbchen (Abbildung A.10) die Hypothese von in der Struktur verbleibenden silikatischen Spezies.

Bei CDC-Stäbchen, synthetisiert durch ein- und zweimalige Imprägnierung, wurden dagegen nur sehr geringe Sauerstoff- und Siliziumgehalte nahe der Bestimmungsgrenze identifiziert. Defektstellen und höhere äußere Oberflächen durch dünnere Stäbchen erklären die höhere Oberfläche der einmalig imprägnierten Fichten-CDC-Stäbchen. Zur Anwendung der Holz-CDC-Stäbchen sollte daher zwischen der höheren Ausnutzung des Holztemplates bei zweifacher Imprägnierung, welche aus ressourcensparender/nachhaltiger Sichtweise einen Vorteil bietet, und der höheren Oberfläche der einmal imprägnierten Holz-CDC-Stäbchen abgewogen werden.

4.5. Holz-CDCs als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien

Das einzigartige trimodale Porensystem, bestehend aus verbundenen Mikro-, Meso- und Makroporen, sollte aufgrund hoher Oberflächen und dem ausgeprägten Stofftransportsystem Lithium-Schwefel-Batterien mit ausgezeichneten Eigenschaften bezüglich Raten- und Zyklensstabilität erzielen. So wurde ein wasserdampf-aktiviertes Holz-CDC (BirkeH₂O50-CDC100, siehe Kapitel 4.3.1.1) mit einem Nanoporenvolumen von $0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$ in einem *Proof-of-Principle*-Versuch untersucht. Um den Einfluss des vorherigen Aktivierungsprozesses auf die Gesamtleistung zu charakterisieren, wurde ein nichtaktiviertes Birken-CDC, welches aus pyrolysiertem Birkenholz mit 60 Gew.-%-iger Polycarbosilanlösung hergestellt wurde (Birke(P)-CDC60), als Referenz verwendet. Aufgrund des niedrigen Nanoporenvolumens wurden nur 28 Gew.-% Schwefel in das unaktivierte Birken-CDC eingebracht. Das vergrößerte Porenvolumen des H₂O-aktivierten Materials ermöglichte einen Schwefelanteil von 34 Gew.-%

% ohne die Zugänglichkeit des Porensystems zu verringern. Diese Schwefelgehalte wurden über TGA-Untersuchungen in Inertatmosphäre bestätigt (Abbildung A.11). Für zukünftige LiS-Technologien ist zum Erreichen hoher Gesamtkapazitäten eine Schwefelbeladung von > 70 Gew.-% erforderlich [122]. Die wissenschaftliche Untersuchung der Eigenschaften wie die Ratenstabilität der neuartigen Holz-CDC-Materialien soll in dieser Arbeit im Vordergrund stehen, wohlwissend der Notwendigkeit weiterer Optimierungen des Systems in Bezug auf die Schwefelbeladung. Allerdings kann der Nachteil der geringen Schwefelbeladung des Kohlenstoffs durch die hervorragende Kompression des Materials unter Bildung stabiler dichter Elektroden kompensiert werden. So werden Schwefelflächenbeladungen der Elektroden von $3 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$ für BirkeH₂O50-CDC100 und $2 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$ für die Holz-CDC-Referenz erzielt, welche im Bereich von Literaturwerten [179,180] (bei Elektroden mit vergleichbaren Dimensionen) liegen. Die mit Schwefel beladenen Proben werden im Folgenden mit der Kennzeichnung „_S“ versehen. Für BirkeH₂O50-CDC100, sowie für das Referenzmaterial, wurden nach der Schmelzinfiltration des Schwefels keine Schwefelreflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm identifiziert (Abbildung A.12), was den erwarteten amorphen Charakter des Schwefels bestätigt. Der Vergleich der Stickstoffphysisorptionsisothermen (Abbildung A.13) vor und nach der Schwefelbehandlung zeigt die angestrebte, favorisierte Einlagerung des Schwefels in die Mikro- und Mesoporen durch die deutliche Abnahme des Nanoporenvolumens.

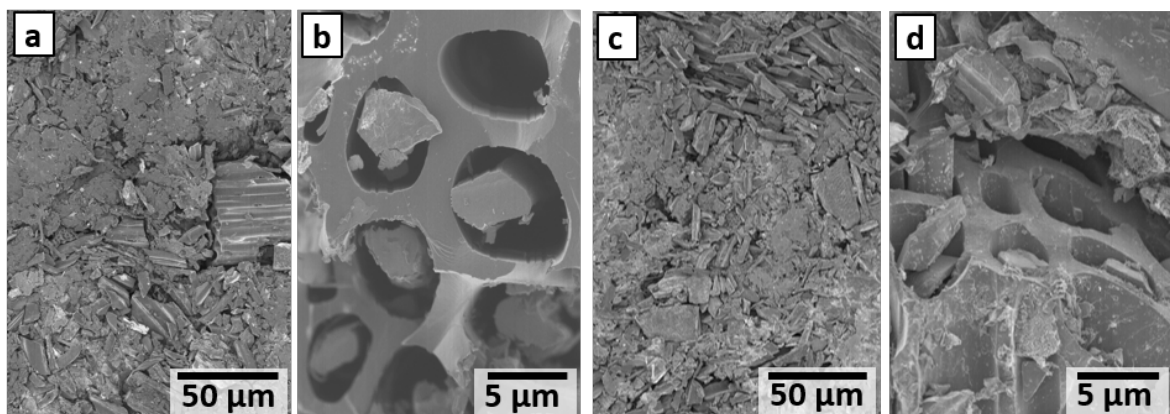


Abbildung 4.56.: REM-Aufnahmen der hergestellten Elektroden aus den Birken-CDCs BirkeH₂O50-CDC100_S (a, b) und Birke(P)-CDC60_S (c, d).

REM-Aufnahmen der gepressten Elektroden in Abbildung 4.56 a, c zeigen eine glatte und sehr dichte Oberfläche. Zur Optimierung der Performance der Li-S-Zelle in Hinblick auf die spätere praktische Anwendung sind Elektroden mit hohen Schwefelbeladungen und, noch bedeutender, geringem Totvolumen (dichte Elektroden) notwendig [119, 122]. Diese Anforderungen können durch die Holz-CDCs erfüllt werden. Trotz der Verdichtung der

Elektrode bleibt das Makroporennetzwerk erhalten (Abbildung 4.56 b, d). Diese strukturelle Eigenschaft des Holz-CDCs kann die Schwefelauslastung, welche bei hohen Stromdichten stark limitiert ist, aufgrund des vorteilhaften periodisch geordneten longitudinal ausgerichteten Transportporensystems stark verbessern, sogar bei sehr geringem Elektrolytüberschuss. Die Vorteile des trimodalen Porensystems ergeben sich dabei durch Synergien [181, 182] der Mikro- und kleinen Mesoporen auf der einen Seite, welche als „Reaktionskammer“ fungieren, und einen guten Kontakt zwischen Schwefel und der Kohlenstoffoberfläche und damit hohe Kapazitäten ermöglichen, und auf der anderen Seite den Makroporen. Diese verbessern den Elektrolyttransport, welcher den wichtigsten kinetisch limitierenden Schritt bei hohen Stromdichten darstellt. Folglich zeigen die Entladekapazitäten der Holz-CDCs nur einen sehr geringen Kapazitätsverlust bei Steigerung der Stromraten bis auf 2C bei einer Stromdichte von 10,09 mA/cm². Eine Startkapazität von 865 mAh/g_{Schwefel} (0,1C, 0,5 mA/cm²) und eine stabile Kapazität von über 580 mAh/g_{Schwefel} (0,1C bis 1C (5,05 mA/cm²)) wurden bei der Nutzung des wasserdampf-aktivierten Holz-CDCs als Kathodenmaterial erzielt, während die unaktivierte Referenz geringere Kapazitäten zeigte (Abbildung 4.57 a).

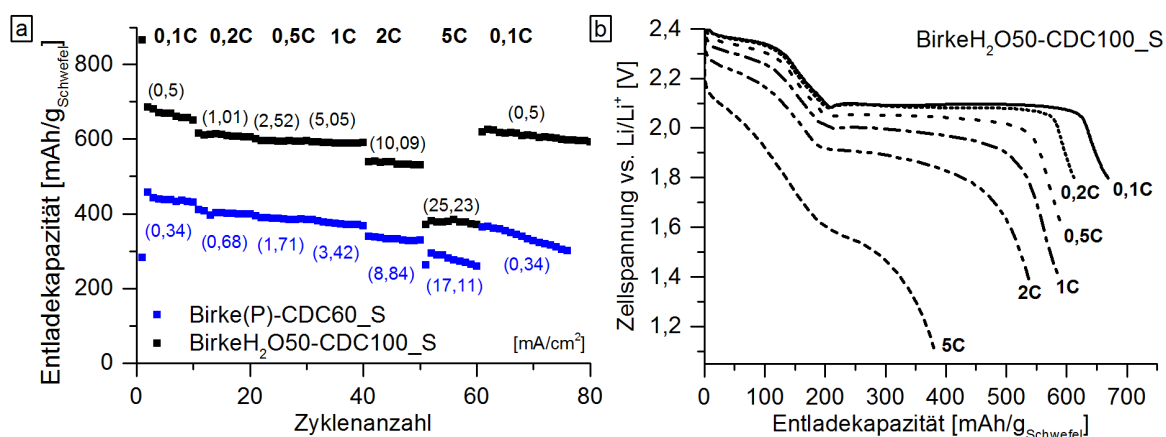


Abbildung 4.57.: Untersuchungen zur Belastungsfähigkeit der Holz-CDC-Elektroden bei verschiedenen C-Raten von 0,1C bis 5C (a). Die Werte in Klammern geben die Stromdichten bei den verschiedenen Raten in mA/cm² wieder. Typische Entladungsspannungsprofile der BirkeH₂O50-CDC100_S-Elektrode bei verschiedenen Belastungen (b). Die Kurven wurden jeweils beim fünften Zyklus aufgenommen.

Beide Materialien liefern identische Verhalten in Bezug auf die Ratenstabilität, was die These, dass das komplexe trimodale Porensystem der Holz-CDCs die Nutzung der LiS-Batterien bei hohen Stromdichten ohne einen erheblichen Kapazitätsverlust ermöglicht, bekräftigt. Die großen, über Jahrtausende auf Stofftransport optimierten Makroporen des Holzes ermöglichen den geringen Kapazitätsverlust bei hohen C-Raten, während eine hohe Schwefelausnutzung

durch die Mikro- und kleinen Mesoporen möglich ist. Unterschiede in den Kapazitäten beider Materialien liegen in den unterschiedlichen Oberflächen und Nanoporenvolumina begründet [183]. Erst bei einer extrem hohen Stromdichte von $25,23 \text{ mA/cm}^2$ (5C) beginnt die Entladekapazität für BirkeH₂O50-CDC100_S auf $400 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ abzusinken. Die Spannungsprofile bei den einzelnen C-Raten in Abbildung 4.57 b für das Wasserdampf-aktivierte Holz-CDC und Abbildung A.14 für die unaktivierte Referenz zeigen sehr geringe Polarisierungen bei moderaten C-Raten, welche die gute Performance der Materialien belegen. Neben der hohen Ratenstabilität weisen die Holz-CDCs auch gute Zyklenstabilitäten auf, so wurde beim H₂O-aktivierten Birken-CDC über 100 Zyklen bei 0,1C eine Stromausbeute von nahezu 100 % und nur ein geringer Kapazitätsverlust beobachtet (Abbildung 4.58 a).

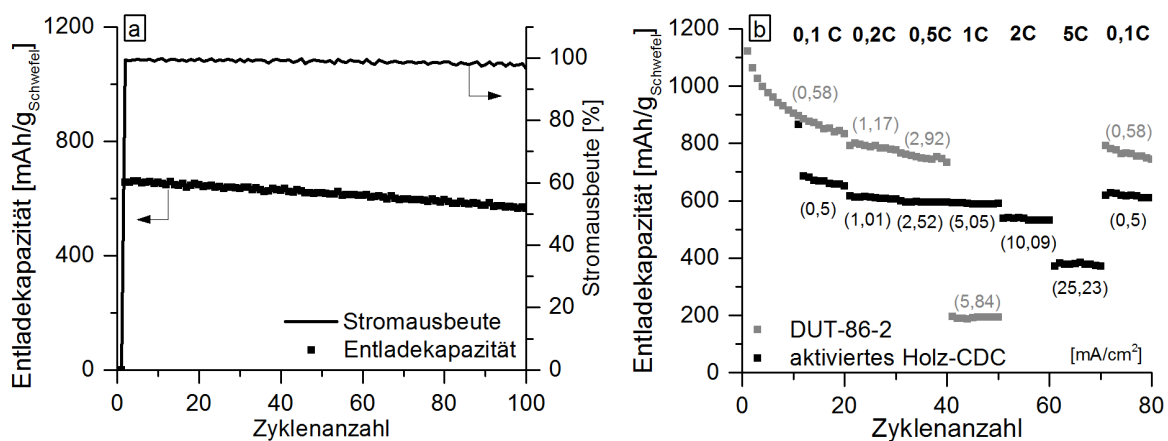


Abbildung 4.58.: Zyklenstabilität (a) von BirkeH₂O50-CDC100_S bei 0,1C. Vergleich der Ratenstabilität (b) des aktivierten Holz-CDCs BirkeH₂O50-CDC100_S zum geordneten hierarchischen porösen Kohlenstoff DUT-86-2_S [4] bei 0,1C bis 5C. Bei DUT-86-2_S wurde bereits bei 1C ein deutlicher Kapazitätseinbruch bestimmt, woraufhin keine größeren C-Raten vermessen wurden.

Die hohe Belastungsfähigkeit in Bezug auf die nutzbaren Stromdichten und vor allem der dabei auftretende geringe Kapazitätsverlust von BirkeH₂O50-CDC100_S ist im Vergleich zu früheren Veröffentlichungen [4, 118, 124, 125, 184–186], in denen hohe Stromraten untersucht wurden, ein herausragendes Ergebnis. Zudem sind bei den präparierten Elektroden lediglich geringe Elektrolytmengen von $6,8 \mu\text{L/mg}_{\text{Schwefel}}$ notwendig. Dieser Faktor ist entscheidend bei der Bewertung der Raten-Performance [122]. Ein großer Elektrolytüberschuss kann eine gute Ratenstabilität durch die Pufferung der Lithium Polysulfide vortäuschen [122, 186, 187]. Auch eine gute Zyklen-Performance kann durch die Kombination eines hohen Elektrolytüberschusses mit einem Überschuss an Lithium imitiert werden. Nach derzeitigem wissenschaftlichen Stand und besten Wissen des Autors wurden bisher keine Publikationen mit so hoher Schwe-

felausnutzung und stabilen Entladekapazität bei Stromdichten über 20 mA/cm^2 mit einer so geringen Elektrolytmenge veröffentlicht, wobei direkte Vergleiche aufgrund unterschiedlicher Messbedingungen, welche Raten- und Zyklenstabilität sowie die Entladekapazität stark beeinflussen, nur bedingt möglich sind. Zwar sind bereits andere Schwefel-Elektroden-Materialien mit hohen Schwefelausnutzungen bekannt, der Schwefelgehalt dieser Materialien ist allerdings mit $0,4 - 0,8 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$ sehr klein und ein schnellerer Kapazitätseinbruch bei erhöhten C-Raten wird festgestellt [118, 124, 125, 184, 185]. In vielen Publikationen wird zudem ein immenser Elektrolytüberschuss verwendet, welcher zu kleinen Energiedichten des Systems und damit besserer Raten- und Zyklen-Performance führt. Diese Bedingungen sind allerdings im Gegensatz zu den hier gezeigten Messbedingungen weit von den realen Anwendungen entfernt [122]. Zum Anderen sind Systeme mit hohen Schwefelflächenbelastungen von über $6 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$ und damit höheren flächenbezogenen Kapazitäten bekannt, hierbei wird allerdings das Verhalten bei nur sehr kleinen C-Raten und damit kleinen Stromdichten gezeigt, da die Erhöhung der Stromdichten in diesen Systemen zum totalen Kapazitätseinbruch führt [185]. Nichtsdestotrotz soll das in dieser Arbeit synthetisierte wasserdampf-aktivierte Birken-CDC mit dem geordneten hierarchischen Kohlenstoff DUT-86-2 verglichen werden. Hierbei handelt es sich um ein über Harttemplatverfahren, Pyrolyse und Chlorierung aus Silikatemplaten und Polycarbosilan gewonnenes CDC-Material mit größeren Mesoporen im Bereich von 40 nm , jedoch ohne Makroporen (Abbildung 2.13 a). Dessen Synthese, Eigenschaften und elektrochemische Performance in der LiS-Batterie wurden bereits von Hoffmann et al. [4] veröffentlicht. Die Performance des DUT-86-2_S und BirkeH₂O50-CDC100_S unter denselben Messbedingungen bei C-Raten von $0,1\text{C}$ bis 5C ist in Abbildung 4.58 b dargestellt. Das DUT-86-2_S besitzt zwar eine höhere Anfangskapazität, diese fällt allerdings bereits bei $0,1\text{C}$ während den ersten 20 Zyklen deutlich um etwa $300 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ ab. Eine Erhöhung der Stromdichte bis auf $5,84 \text{ mA/cm}^2$ bei 1C führt zum starken Einbruch der Entladekapazität, während das Holz-CDC-Material aufgrund eines guten Makroporentransportsystems nahezu keinen Kapazitätsverlust zeigt.

Damit kann das hohe Potenzial der Holz-CDC-Materialien vor allem in Bezug auf die Entwicklung stabiler LiS-Batterien auch bei hohen Stromdichten gezeigt werden. Weitere Optimierungen der Holz-CDC-Materialien durch Variation des Aktivierungs- oder CDC-Prozesses könnten die Schwefelbeladung noch deutlich erhöhen und so zu ähnlich hohen Kapazitäten führen, wie sie Benchmarkmaterialien (nur bei geringen C-Raten) aufweisen.

4.6. Adsorption von Wasserschadstoffen

Die Entfernung von Wasserschadstoffen stellt einen für die menschliche Gesundheit essentiellen Prozess dar. Durch das hohe ökologische, ökonomische und politische Interesse und vor allem durch neue Grenzwerte und den Eintrag neuartiger Wasserschadstoffe wie Medikamente hat dieses Forschungsgebiet in den letzten 10 Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Dabei besteht die Herausforderung in der Entfernung einer Vielzahl von Verbindungen unterschiedlicher Polarität, Größe und chemischen Verhaltens. Poröse Kohlenstoffmaterialien traten als Adsorber dabei durch ihre Vielfalt an Materialien und die einfache Modifikation bezüglich Oberfläche, Porengröße und Porengrößenverteilung in den Fokus.

Auf das herausragende Verhalten holzbasierter CDC-Materialien in der Adsorption von Quecksilberionen und Diclofenac, sowie von Methylenblau, welches in der Literatur als Modellsubstanz für die Adsorption größerer aromatischer Verbindungen [88, 110, 162, 166] verwendet wird, wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

4.6.1. Adsorption von Quecksilber(II)-Ionen

Die Entfernung von Quecksilber(II)-Ionen aus wässriger HgCl_2 -Lösung wurde bei Raumtemperatur an salzsäure-aktiviertem Birken-CDC (BirkeHCl-CDC, siehe Kapitel 4.3.1.2) untersucht. Als Vergleich diente Hydrffin P800, eine kommerzielle Aktivkohle, welche für die Adsorption von organischen Wasserinhaltsstoffen optimiert ist. Die in Abbildung 4.59 dargestellten Konzentrations- und Kapazitätsprofile zeigen die schnelle Quecksilberaufnahme des aktivierten Birken-CDCs. So sind im geringen Konzentrationsbereich von 100 und 200 mg/L bereits nach wenigen Minuten über 50 % der Quecksilberionen an die Kohle adsorbiert, die Einstellung des Gleichgewichtes stellt, wie für Flüssiggleichgewichte typisch, allerdings einen längeren Prozess dar. Quecksilberionen können in Lösung sowohl als Hg^{2+} , als auch in geringerem Maße als HgCl^+ , HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ und HgClOH vorliegen [188, 189]. Natale et al. [189] konnten in ihren Studien zeigen, dass alle Ionen/Verbindungen in wässriger Lösung im Gleichgewicht miteinander vorliegen, dessen Lage stark vom pH-Wert beeinflusst wird. In leicht sauren Lösungen, wie in den hier präsentierten Experimenten, liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der kationischen Spezies, welche gegenüber den anionischen Verbindungen bevorzugt an Kohle adsorbieren [189]. Nichtsdestotrotz führt die zunehmende Adsorption des Quecksilbers im fortlaufenden Adsorptionsprozess zur Verschiebung der einzelnen Flüssigphasengleichgewichte der Quecksilberspezies unter Bildung weiterer Hg^{2+} -Ionen, wodurch die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes nur langsam erfolgt.

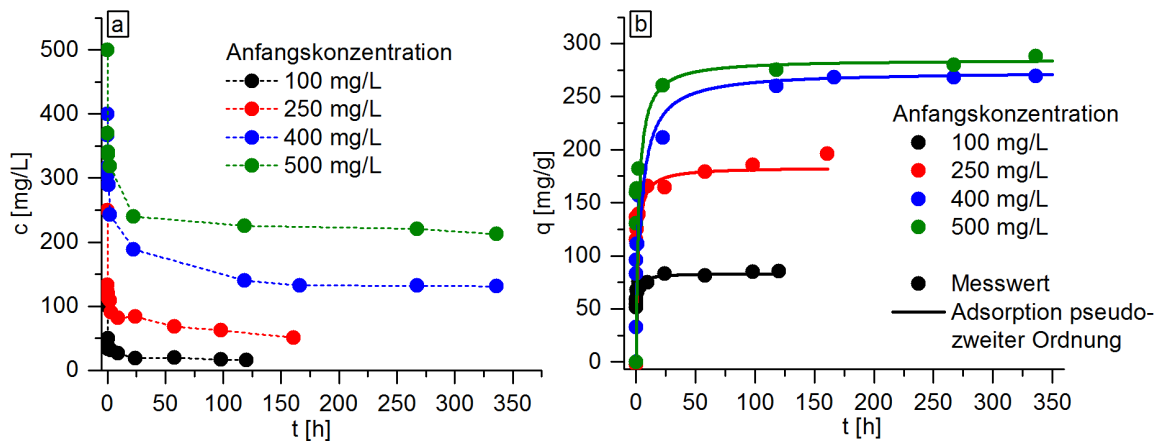


Abbildung 4.59.: Konzentrationsverlauf (a) und korrespondierende Aufnahmekapazitäten (b) bei der Quecksilberadsorption an BirkeHCl-CDC bei unterschiedlichen Startkonzentrationen. Verbindungen einzelner Messpunkte sind durch gestrichelte Linien, Regressionen über die Adsorption pseudo zweiter Ordnung nach Ho [190] in durchgängigen Linien dargestellt.

Mehrere Arbeitsgruppen [147, 189, 191–193] beschäftigten sich bereits mit der Adsorptionskinetik des Prozesses und konnten zeigen, dass die Adsorption sowohl über pseudo erste Ordnung mit der Formel 4.8 von Lagergren et al. [194] wie auch mit deutlich höherer Regression über pseudo zweite Ordnung nach Ho [190] über Formel 4.10 beschrieben werden kann. Durch Umstellung ergeben sich die Formeln 4.9 und 4.11 mit deren Hilfe über lineare Regression die Gleichgewichtskapazität q_e und die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 bestimmt werden können (Tabelle 4.10).

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (4.8)$$

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4.9)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (4.10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.11)$$

Aufgrund der deutlich besseren Regression, kann bei BirkeHCl-CDC von einer Adsorption pseudo zweiter Ordnung ausgegangen werden, mit deren Hilfe die Gleichgewichtskapazitäten für alle vier untersuchten Quecksilberkonzentrationen bestimmt wurden. Bei Erhöhung der Ausgangskonzentration bis auf 400 mg/L Hg^{2+} wurde ein Anstieg der Aufnahmekapazität von 83,5 bis 269,6 $\text{mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_C$ beobachtet. Bei weiterer Konzentrationssteigerung auf 500 mg/L ergab sich eine ähnliche Aufnahmekapazität wie bei 400 mg/L, was auf eine nahezu vollstän-

Tabelle 4.10.: Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskapazitäten, sowie Regressionen für die Adsorption von Quecksilber an BirkeHCl-CDC nach pseudo erster und pseudo zweiter Ordnung. R_L -Werte für verschiedene Konzentrationen an Quecksilberlösung.

Anfangs- konzentration [mg/L]	pseudo erster Ordnung			pseudo zweiter Ordnung			R_L
	k_1 [1/min]	q_e [mg/g]	r^2	k_2 [g/min · g]	q_e [mg/g]	r^2	
100	8,597	75,97	0,8379	$2,89 \cdot 10^{-1}$	83,5	0,996	0,3054
250	0,196	161,62	0,8276	$6,49 \cdot 10^{-2}$	183,5	0,9979	0,1490
400	0,0114	251,1	0,8583	2,1	269,6	0,9989	0,1008
500	0,0662	251,38	0,7743	$2,55 \cdot 10^{-2}$	285,1	0,9987	0,0808

dige Ausnutzung der Aufnahmekapazität der Kohle schließen lässt. Die Adsorptionsisotherme kann über Langmuir (Gleichung 4.12) beschrieben werden.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (4.12)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot c_o} \quad (4.13)$$

Über diese ist die Ermittlung der Monolagenkapazität q_m und der Konstante b möglich, welche über den dimensionslosen R_L -Faktor (Gleichung 4.13) Aussagen über die Form der Isothermen und die Effizienz des Adsorptionsprozesses zulassen. Bei $R_L > 1$ kann von einer unfavorisierten Adsorption gesprochen werden, bei $R_L = 1$ von einer linearen. Favorisierte Adsorptionen treten bei $R_L < 1$ auf, wobei bei R_L -Werten von null von einer irreversiblen Adsorption gesprochen wird. Bei allen untersuchten Konzentrationen handelt es sich um eine favorisierte Adsorption des Quecksilbers auf der Kohleoberfläche, wobei dieser Prozess durch die Vergößerung der chemischen Triebkraft mit der Konzentrationserhöhung ansteigt (Tabelle 4.10). Die R_L -Werte nahe null, was einem nahezu irreversiblen Prozess entspricht, zeigen allerdings, dass wie in der Literatur bereits untersucht [193], die Desorption von Quecksilber von der Kohleoberfläche unter milden Bedingungen kaum möglich ist. Hier sind deutlich geringere pH-Werte (nahe $\text{pH} = 0$) oder hohe Salzlaster notwendig. Auch bei den hier untersuchten BirkeHCl-CDC konnten durch viertägige Wasserbehandlung bei Raumtemperatur nur sehr geringe Hg^{2+} -Mengen von $< 10 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_C$ von der Kohle entfernt werden. Die Senkung des pH-Wertes oder die Kombination mit Fällungs- und Redoxreaktionen könnte die Desorption des Quecksilbers deutlich verbessern [193] und so die mehrfache Nutzung des Adsorbers ermöglichen.

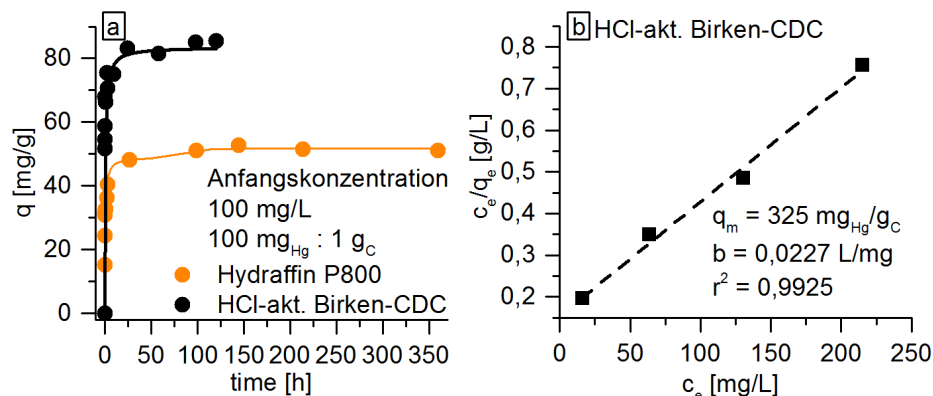


Abbildung 4.60.: Aufnahme von Quecksilberionen (a) aus wässriger 100 mg/L Lösung an Hydraffin P800 und salzsäure-aktiviertem Birken-CDC. Auftragung von c_e/q_e gegen c_e (b) zur Auswertung nach Langmuir für die Bestimmung der Monolagenkapazität q_m .

BirkeHCl-CDC weist eine sehr hohe Monolagenkapazität (Abbildung 4.60 b) von $325 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_C$ auf, welche verglichen mit anderen Kohlenstoffmaterialien einen herausragend hohen Wert darstellt (Tabelle 4.11). Gegenüber biobasierten Aktivkohlen, wie der kommerziellen Aktivkohle [191] mit $12,4 \text{ mg/g}$ und Aktivkohle aus Walnussschalen von Zahibi et al. [147, 191] mit $151,5 \text{ mg/g}$ besitzt das Holz-CDC eine 1,5- bis 200-fach höhere Aufnahmekapazität. Auch gegenüber synthetischen Kohlenstoffen, wie Kohlenstoffaerogelen oder Aktivkohle aus Furfural bietet das Holz-CDC höhere Aufnahmekapazitäten. Diese hohen Kapazitäten werden durch den hohen Mikroporenanteil des Materials realisiert, während die Transportporen eine schnelle Hg-Aufnahme ermöglichen. Der geringe Anteil saurer Oberflächenspezies (siehe

Tabelle 4.11.: Aufnahmekapazitäten q_m ausgewählter Adsorbentien im Vergleich zum untersuchten salzsäure-aktivierten Birken-CDC.

Adsorbent [†]	q_m [$\text{mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_C$]
HCl-aktiviertes Birke-CDC (Kapitel 4.3.1.2)	325
Acryltextilfasern (mit 6 Gew.% S) [195]	350 - 600
Kohle aus Furfural [196]	174
Aktivkohle aus Walnussschalen [191]	151,5
Kohlematerial aus Erdnussschalen [197]	110
Kohlenstoffaerogel [198]	35,0
Kommerzielle Aktivkohle [191]	12,4
Fuller-Erde (Bleicherde) [192]	1,145

[†] Alle dargestellten Adsorbentien wurden in der Quecksilberadsorption unter vergleichbaren Bedingungen vermessen.

Kapitel 4.3.1.2) könnte neben den unspezifischen van-der-Waals-Kräften zur Adsorption der Quecksilberionen beitragen. Auch gegenüber Hydriffin P800 (Abbildung 4.60 a) zeigt das Holz-CDC, obwohl beide Materialien ähnliche Oberflächen um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen, eine ca. 60 % höhere Kapazität, was die starke Affinität des Quecksilbers zur Oberfläche des aktivierten Holz-CDCs unterstreicht. Lediglich schwefelbeladene Acryltextilfasern weisen höhere Kapazitäten, aufgrund der hohen Affinität des Quecksilbers zum Schwefel, auf [195].

4.6.2. Adsorption von Methylenblau und Diclofenac

Methylenblau

Methylenblau (MB) wird neben Phenol als Modellschwarz zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von organischen Wasserinhaltsstoffen genutzt [88, 110, 162, 166]. Dabei werden üblicherweise Konzentrationen zwischen 30 und 200 $\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{C}}$ verwendet, sodass auch in dieser Arbeit 200 $\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{C}}$ an den kommerziellen Kohlen Printex und Hydriffin P800, dem geordneten mesoporösen Kohlenstoff CMK-3 und Fichten-CDC-Stäbchen (siehe Kapitel 4.4.1), sowie an KOH-, H_3PO_4 - und HCl-aktivierten Birken-CDCs (siehe Kapitel 4.3.1.2) untersucht wurde. Für die einzelnen Kohlenstoffe wurden unterschiedliche Adsorptionskinetiken beobachtet (Abbildung 4.61 a).

CMK-3 zeigt die schnellste MB-Aufnahme, bei der bereits nach 15 Minuten die Methylenblaukonzentration in Lösung unter der Nachweisgrenze (der UV/Vis-Bestimmung) liegt.

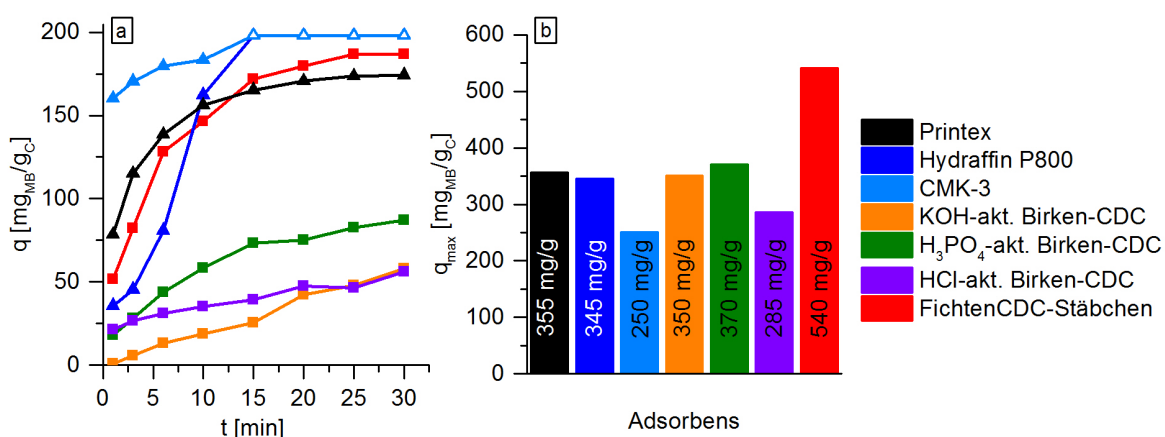


Abbildung 4.61.: Zeitabhängige Adsorption (a) von Methylenblau (0,2 g/L, 10 mL) an verschiedenen Kohlematerialien (10 mg). Nach 15 Minuten sank die Konzentration an Methylenblau in der Lösung bei CMK-3 und Hydriffin P800 unter die photometrische Bestimmungsgrenze, wodurch von einer vollständigen Aufnahme ausgegangen wird (offene Symbole). Maximale Methylenblauaufnahme (b) nach Erreichen des Gleichgewichtes (4 Tage) bei einer Ausgangskonzentration von 600 $\text{mg}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{C}}$.

Printex, Hydriffin P800 und die Fichten-CDC-Stäbchen zeigen ähnlich schnelle Adsorptionen, bei denen bereits nach 30 Minuten über 85 % des Methylenblaus adsorbiert sind. Dagegen weisen alle chemisch aktivierten Holz-CDCs deutlich langsamere Adsorptionen auf. Wu et al. [110,162] und Zhang et al. [166] konnten in ihren Untersuchungen an verschiedenen biobasierten Aktivkohlen zeigen, dass nach vier Tagen das Gleichgewicht vollständig eingestellt ist. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Kohlen trat nach vier Tagen Gleichgewichtseinstellung eine vollständige Entfärbung der Lösung ein und die Methylenblaukonzentration lag unter der Bestimmungsgrenze der UV/Vis-Spektroskopie. Trotz der langsamen Adsorption zeigen demnach auch die chemisch aktivierten Holz-CDC-Proben eine vollständige Aufnahme des Methylenblaus. Die Ursachen für die langsame Adsorption liegen in den Porengrößen der Holz-CDC-Materialien. Methylenblau kann aufgrund seiner Größe (0,61 nm x 1,43 nm, Tabelle 3.2) nur in Poren > 0,6 nm diffundieren, wobei bis 2 nm die Diffusion stark gehemmt ist. Der hohe Anteil an Mikro- und Ultramikroporen in den Holz-CDC-Materialien führt daher zu einer stark verlangsamten Adsorption. Eine Bestimmung von kinetischen Konstanten würde, aufgrund der fehlenden Messwerte zwischen 30 min und vier Tagen, stark fehlerbehaftete Werte liefern und wurde deswegen nicht durchgeführt. Um die maximale Aufnahmekapazität zu bestimmen, wurde die MB-Konzentration der Ursprungslösung verdreifacht und ebenfalls nach vier Tagen die Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Es ergaben sich die in Abbildung 4.61 b dargestellten Aufnahmekapazitäten. Das geordnete Mesoporensystem des CMK-3 ermöglicht zwar eine sehr schnelle MB-Aufnahme, mit 250 mg/g besitzt CMK-3 allerdings die geringste Aufnahmekapazität der hier untersuchten Kohlenstoffe, was auf den geringen Mikroporenanteil von unter 10 % zurückzuführen ist. Die Referenzmaterialien Hydriffin P800 und Printex zeigen trotz ähnlicher Oberflächen wie CMK-3 durch den höheren Gehalt an Mikroporen um 2 nm und kleinen Mesoporen < 4 nm eine höhere Aufnahmekapazität von ca. 350 mg/g. Ähnliche Kapazitäten wurden auch mit dem KOH- und H₃PO₄-aktivierten Holz-CDCs erzielt, obwohl diese mit ca. 1200 m²/g höhere Oberflächen als die Referenzmaterialien (ca. 1000 m²/g) besitzen. Da diese Materialien zu ca. 11 % aus Mikroporen < 0,6 nm bestehen, in welche das MB nicht eindringen kann, stehen ca. 130 m²/g des Materials nicht als Adsorptionsfläche zur Verfügung, was die geringere Kapazität erklärt. Bei den chemisch aktivierten Holz-CDCs sinkt die Aufnahmekapazität proportional mit der Oberfläche des Materials (H₃PO₄ > KOH > HCl). Fichten-CDC-Stäbchen besitzen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche eine hohe Adsorptionskapazität von ca. 540 mg/g, welche eine Verdopplung zum in dieser Arbeit untersuchten CMK-3 und den bambusbasierten Aktivkohlen von Zhang et al. [166] darstellt.

Für die technische Anwendung kommt neben dem Adsorptionsverhalten (Kinetik und Kapazität) auch der Rezyklierbarkeit, also ob das Adsorptiv über einfache Methoden wieder von der Oberfläche des Adsorbens entfernt und so das Adsorbens mehrfach eingesetzt

Tabelle 4.12.: Methylenblauaufnahme im ersten Adsorptionszyklus und zweiten Adsorptionszyklus nach 24-stündiger Desorption ($1 \text{ mL}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{mg}_\text{C}$) in Wasser

Adsorbent	Erste Adsorption	Desorption	Zweite Adsorption
Hydraffin P800	355 mg/g	100 mg/g	70 mg/g
HCl-akt. Birken-CDC	285 mg/g	20 mg/g	10 mg/g
Fichten-CDC-Stäbchen	540 mg/g	300 mg/g	230 mg/g

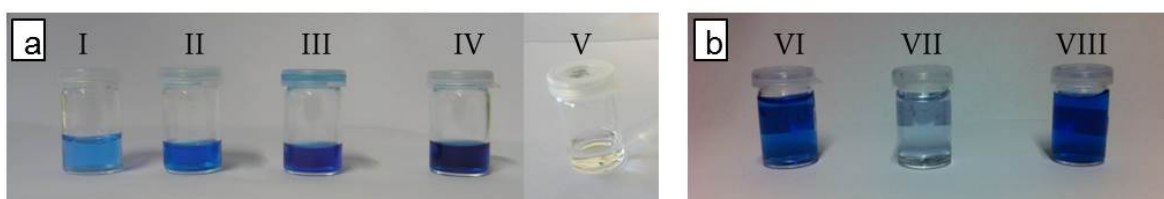


Abbildung 4.62.: Methylenblau-Desorption von Hydraffin P800 (a) in Wasser (I), Isopropanol (II), Ethanol (III), Essigsäure (IV) und Heptan (V) nach einer Stunde. Methylenblau-Desorption in Wasser (b) von Hydraffin (VI), HCl-aktiviertem Birken-CDC (VII) und Fichten-CDC-Stäbchen (VIII) nach 24 Stunden.

werden kann, eine zentrale Rolle zu. Bei unpolaren Lösungsmitteln, wie Heptan, ist die Affinität von Adsorbens zu Adsorptiv deutlich größer als zum Lösungsmittel, wodurch keine Desorption stattfindet (Abbildung 4.62 a V). Bei den polaren organischen Lösungsmitteln Isopropanol und Ethanol wird dagegen, wie auch bei Wasser und Essigsäure bereits nach wenigen Minuten eine Blaufärbung des Lösungsmittels durch desorbiertes Methylenblau beobachtet (Abbildung 4.62 a I - IV). Veränderungen im UV/Vis-Spektrum (Abbildung A.15) des desorbierten Methylenblaus in Ethanol, Isopropanol und Essigsäure, hervorgerufen durch den photokatalytischen Abbau bzw. Reduktion von Methylenblau am Kohlenstoffmaterial [199], machen eine Quantifizierung der desorbierten Methylenblaumenge unmöglich. In Wasser wurde keine Verschiebung/Veränderung beobachtet, sodass für Hydraffin P800, das HCl-aktivierte Birken-CDC und die Fichten-CDC-Stäbchen desorbierte Methylenblauengen von 100 mg/g, 20 mg/g und 300 mg/g bestimmt werden konnten (Tabelle 4.12). Die nur geringe Desorptionsfähigkeit des salzsäure-aktivierten Birken-CDCs und damit nur geringe Möglichkeit dieses Material mehrfach einzusetzen könnte auf attraktive Wechselwirkungen des Methylenblaus mit der leicht sauren Oberfläche des Kohlematerials in Korrelation stehen. Über die Hälfte des adsorbierten Methylenblaus kann von den Fichten-CDC-Stäbchen desorbiert werden, wodurch erneut 230 mg/g adsorbiert werden können.

Aufgrund der sehr hohen Aufnahmekapazitäten und dieser sehr guten Rezyklierbarkeit sind Fichten-CDC-Stäbchen ein vielversprechendes Material für die Adsorption von organischen Wasserinhaltsstoffen. Dies wurde an der Adsorption des Schmerz- und Rheumamittels Diclofenac im Vergleich zu Hydraffin P800 untersucht (Abbildung 4.63).

Diclofenac

Beide Materialien zeigen eine ähnlich schnelle Adsorption, die Fichten-CDC-Stäbchen weisen allerdings (wie bereits beim Methylenblau festgestellt) deutlich höhere Kapazitäten von bis zu 150 % bei gleicher Konzentration der Diclofenac-Lösung auf. Auch bei diesen Versuchen wurde eine Adsorption pseudo zweiter Ordnung und anhand der R_L -Werte eine favorisierte Adsorption an beiden Materialien festgestellt. Über die Langmuirgleichung (4.12) konnte 670 mg/g als Monolagenkapazität q_m für die Fichten-CDC-Stäbchen und 380 mg/g für Hydraffin P800 bestimmt werden. Die favorisierte Adsorption an den CDC-Strukturen wird auch an den kleineren R_L -Faktoren der Fichten-CDC-Stäbchen im Vergleich zu Hydraffin P800 deutlich, welche allerdings trotzdem die Möglichkeit eröffnen, dass Diclofenac besser als Quecksilber vom Adsorbens desorbiert werden kann und so ähnlich zur Methylenblau-adsorption das identische Adsorbens mehrfach zur Entfernung von Diclofenac aus wässrigen Lösungen eingesetzt werden kann.

Hydraffin P800, welches laut Hersteller speziell für die Entfernung organischer Wasserinhaltsstoffe entwickelt wurde, besitzt bei der Diclofenacadsorption ein hohes Potential im Vergleich zu Referenzmaterialien aus der Literatur [200–203] (Tabelle 4.13). Diclofenacadsorptionsuntersuchungen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen erschweren allerdings einen direkten Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Werte mit Literaturwerten, welche daher lediglich als qualitative Anhaltspunkte angesehen werden sollten. Im Vergleich zum optimier-

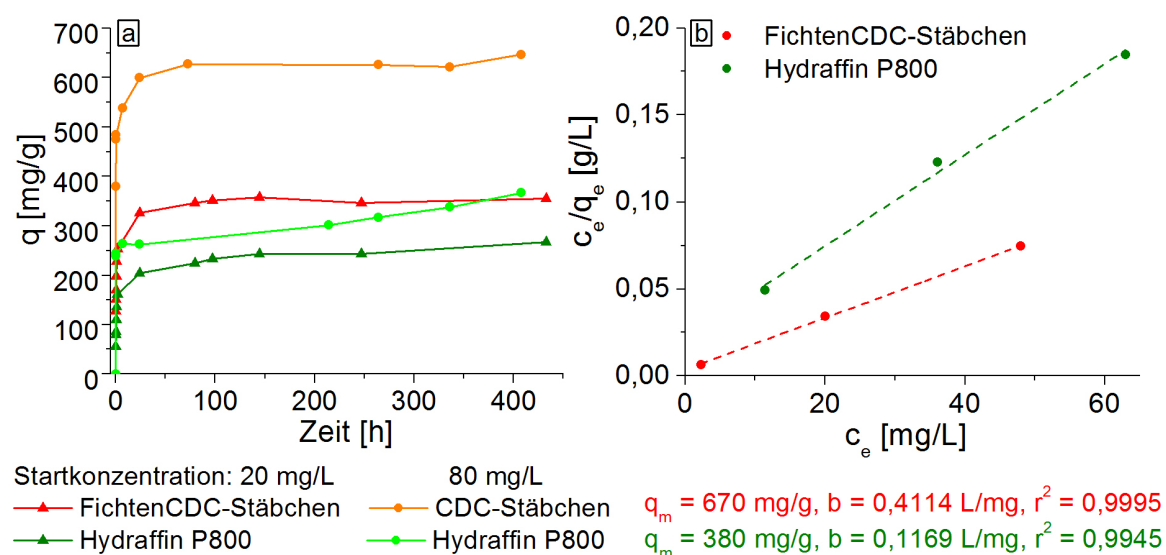


Abbildung 4.63.: Zeitabhängige Adsorption von Diclofenac (a) an Hydraffin P800 und Fichten-CDC-Stäbchen bei 20 und 80 mg/L Startkonzentration. Langmuir-Auftragung (b) zur Ermittlung der Monolagenkapazität von Fichten-CDC-Stäbchen und Hydraffin P800.

ten Adsorbens Hydriffin P800 ist besonders bemerkenswert, dass die Fichten-CDC-Stäbchen, welche nicht speziell für die Adsorption des Diclofenacs optimiert wurden, fast 300 mg/g mehr Diclofenac aus der wässrigen Lösung entfernen können als das Vergleichsmaterial. Diese hohe Kapazität ergibt sich aus der besseren Ausnutzung der Mikroporenoberfläche durch das gegenüber Methylenblau kleinere Diclofenac-Molekül ($1,13 \times 0,91$ nm, Tabelle 3.2).

Tabelle 4.13.: Aufnahmekapazitäten q_m der untersuchten Adsorbentien Hydriffin P800 und Fichten-CDC-Stäbchen, sowie ausgewählter Adsorbentien aus der Literatur.

Adsorbent	q_m [mg/g]
Fichten-CDC-Stäbchen (Kapitel 4.4.1)	670
Hydriffin P800	380
Polyanilin [200]	139
Aktivkohle [201]	56
organo-Zeolithe [202]	23 - 53
CNT [203]	8,2

Fichten-CDC-Stäbchen eignen sich aufgrund ihrer unpolaren Oberfläche besonders für die Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe, während das salzsäure-aktivierte Birken-CDC eine herausragende Leistung in der Adsorption von Quecksilberionen zeigt. Damit sind holzbasierte CDC-Materialien für die Entfernung sowohl anorganischer wie organischer und polarer wie unpolarer Wasserschadstoffe geeignet und zeigen gegenüber kommerziellen Referenzmaterialien (auch mit ähnlichen Oberflächen) deutlich höhere Kapazitäten. Hierbei wirkt sich besonders der hohe Mikroporenanteil vorteilhaft auf die Adsorption aus. Es gilt allerdings zu bedenken, dass der hohe Mikro- und Ultramikroporenanteil der CDC-Materialien vorallem bei der Adsorption größerer Moleküle zu einer schlechten Performance der Materialien führen kann.

5. Zusammenfassung

Hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien wurden mittels Imprägnierungsverfahren synthetisiert. Über die Imprägnierung des Holztemplates mit Polycarbosilan und anschließender Pyrolyse war es möglich, Siliziumcarbid in die Holzstruktur einzubringen. Durch die anschließende Hochtemperaturchlorierung kann ein Holz-CDC-Material, unter Erhalt der typischen Holzmikrostruktur mit großen, longitudinal ausgerichteten Transportporen und zusätzlichem mikroporösem Charakter, durch den eingebrachten CDC-Kohlenstoff, hergestellt werden. Die Porengrößen und -verteilung sind dabei stark von der Holzart, der Chlorierungstemperatur und den Parametern des Imprägnierprozesses abhängig. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen eingebrachter Siliziumcarbidmenge und der spezifischen Oberfläche des resultierenden Kohlenstoffmaterials identifiziert, wodurch Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, Nanoporenvolumina bis zu $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ und engen Porenradienverteilungen maßgeschneidert werden können. Durch diesen präparativ einfachen Zwei-Stufen-Prozess war es möglich, hierarchisch strukturierte Kohlenstoffe zu erhalten, welche die hohe Oberfläche von CDC-Materialien mit dem guten Transportsystem des Holzes vereinen. Neben der makroporösen Zellstruktur des Holzes konnte zudem die makroskopische Form während des gesamten Prozesses vollständig erhalten werden, welches die gezielte Synthese von Formkörpern, wie Monolithen, ermöglicht. Die Synthese von Holz-CDC-Materialien bietet daher einen großen ökonomischen und ökologischen Vorteil gegenüber herkömmlichen Kohlenstoffsynthesen, in denen meist pulverförmige Produkte entstehen, welche dann zur Nutzung in verschiedenen Anwendungen durch Presswerkzeuge oder den Zusatz von Bindermaterialien in Formkörper gebracht werden müssen. Zudem handelt es sich bei Holz um einen Rohstoff, dessen Vorteil gegenüber synthetischen Templates, welche meist über teure Präkursoren mit hohem apparativen Aufwand und vielen Abfallprodukten synthetisiert werden, in seiner Nachhaltigkeit, geringen Kosten und Umweltfreundlichkeit (neben dem wissenschaftlich interessanten Porensystem) liegt. Die bis zu 3000-fachen geringeren Templatkosten und die Möglichkeit, günstige Abfallprodukte der Holz- und Papierindustrie, wie Äste, als Ausgangsstoffe zu verwenden, unterstreichen die Vorzüge dieses biologischen Templates.

Durch Lösungsmittelaustausch bei Nadelhölzern wurde die Anzahl geschlossener Tüpfel verringert und so die Menge an infiltriertem Polycarbosilan und damit der CDC-Gehalt gesteigert. Bei Ethanol-behandelten Fichtenholz konnte so die Oberfläche um $200 \text{ m}^2/\text{g}$ erhöht werden.

Zur weiteren Steigerung der Oberfläche und des Porenvolumens wurden Voraktivierungen am Holztemplat durchgeführt. Hierbei wurden sowohl physikalische Aktivierungsmethoden mit Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid, wie auch chemische Aktivierungsmethoden mit Säuren und Basen untersucht. Durch die Aktivierungsreaktion wurde eine zusätzliche Porosität in die Holzmatrix eingebracht. Nach anschließender Imprägnierung mit Polycarbosilan und Hochtemperaturhalogenierung wurden Holz-CDC-Materialien mit Oberflächen von bis zu $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ und Nanoporenvolumina bis zu $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ erzielt. Im Unterschied zu Aktivkohlen, welche aus Holz über chemische oder physikalische Aktivierungsmethoden gewonnen werden, zeichnen sich die aktivierten Holz-CDC-Materialien durch höhere Oberflächen und, neben den Makroporen, durch einen hohen Mikroporenanteil von bis zu 78 % und eine sehr schmale Porengrößenverteilung im Mikroporen- und kleinen Mesoporenbereich bis zu 10 nm aus. Über die Einstellung der Aktivierungsparameter kann die Oberfläche und das Porenvolumen der Kohlenstoffmaterialien maßgeschneidert werden. Über die Kombination von Aktivierungs- und CDC-Prozess konnte erstmals ein biotemplatierter Kohlenstoff mit trimodalem Porensystem, enger Porenverteilung im Bereich bis 10 nm und hohen spezifischen Oberflächen über $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ synthetisiert werden.

Aufgrund ihrer guten Leitfähigkeit, hohen Oberfläche und porösen Eigenschaften stellen Kohlenstoffe interessante Kathodenmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien dar. Schwefel ist ein kostengünstiges, nicht giftiges Element, welches sehr hohe theoretische Kapazitäten von $1672 \text{ mA}/\text{g}_{\text{Schwefel}}$ ermöglicht. Trotz intensiver Forschungen in den letzten 10 Jahren konnten die Herausforderungen einer hohen Zyklenstabilität, Ratenstabilität und Zellkapazität sowie geringer Elektrolytmengen bis heute nicht zufriedenstellend gelöst werden. Hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien, welche „Reaktions- und Transportporen“ besitzen, stellten sich als vorteilhaftes Kathodenmaterial heraus. Die longitudinal ausgerichteten Makroporen (Transportporen) der Holz-CDCs ermöglichen einen schnellen Ionentransport, welcher auch bei hohen Lade- und Entladeraten stabile Kapazitäten ermöglicht. Dem gegenüber setzen die Mikroporen (Reaktionsporen) die Löslichkeit der Polysulfide herab, welches eine gute Ratenstabilität über 100 Zyklen zur Folge hat. Es wurden mit den synthetisierten Holz-CDC-Materialien stabile Kapazitäten über $580 \text{ mAh}/\text{g}_{\text{Schwefel}}$ mit hohen Stromdichten von $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (2C) und sehr geringen Elektrolytmengen von nur $6,8 \text{ }\mu\text{L}/\text{mg}_{\text{Schwefel}}$ erzielt. Diese Daten zeigen eine deutliche Verbesserung zu den in der Literatur bisher veröffentlichten Werten [4, 183], vor allem auch im Vergleich zu anderen hierarchischen CDC-Materialien. Neben dem Einbringen einer zusätzlichen Porosität werden durch den chemischen Aktivierungsprozess auch funktionelle Gruppen an der Kohleoberfläche gebildet. Diese Oberflächen-

funktionalitäten können vor allem in der Adsorption von polaren Verbindungen essentiell für eine hohe Adsorptionskapazität sein. Quecksilber stellt ein hoch toxisches Element dar, welches anthropogen durch die Kohleindustrie jährlich mit ca. 4000 t freigesetzt wird. Die Entfernung von Quecksilberionen aus wässriger Lösung stellt einen wichtigen industriellen Prozess dar, wobei Kohle als Adsorbens genutzt wird. Untersuchungen der Holz-CDC-Materialien zeigten hohe Quecksilber-Adsorptionskapazitäten von $242 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{Kohle}}$. Gegenüber herkömmlichen kommerziellen Aktivkohlen [191] mit $12 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{Kohle}}$ und neuartigen Aktivkohlen auf Bio-Basis [191] mit $150 \text{ mg}_{\text{Hg}}/\text{g}_{\text{Kohle}}$, zeigen die untersuchten Holz-CDC-Materialien 1,5- bis 200-fach höhere Aufnahmekapazitäten. Bei diesen ersten *Proof-of-Principle*-Untersuchungen konnte das hohe Potential holzbasierter CDC-Materialien für die Anwendung in Adsorptionsprozessen gezeigt werden, welches eine deutliche Steigerung der Kapazität durch weitere zukünftige Optimierungen des Materials verspricht.

Holz kann ebenfalls Anwendung zur Synthese hochporöser Kohlenstoffstäbchen finden. Hierbei wird die Holzstruktur vollständig mit Siliziumcarbid gefüllt. Nach der anschließenden Entfernung des Holztemplates über Calcination bleibt die Negativstruktur des Holzgerüsts in Form von stäbchenförmigen SiC-Strukturen erhalten. Durch nachfolgende Reinigung und Hochtemperaturchlorierung können die SiC-Stäbchen in rein mikroporöse CDC-Stäbchen überführt werden, welche sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu $3680 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von bis zu $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ besitzen. Je nach Holzart können Kohlestäbchen mit unterschiedlichen Maßen erhalten werden, so sind beispielsweise Fichten-CDC-Stäbchen $8 \mu\text{m}$ dick und $1,5 \text{ mm}$ lang. Aufgrund ihres unpolaren Charakters und der hohen spezifischen Oberfläche sind diese Strukturen besonders für die Adsorption von aromatischen, gering bzw. nicht polaren Verbindungen geeignet. Das adsorptive Verhalten der Stäbchenstrukturen wurde bei der Adsorption von Methylenblau, einer in der Literatur häufig verwendeten Beispielsubstanz für die Adsorption voluminöser aromatischer Verbindungen, und von Diclofenac (Schmerzmittel) untersucht. Die Entfernung von Diclofenac hat, neben der Entfernung anderer aromatischer Medikamente, wie Ibuprofen und Carbamazepin, in den letzten zehn Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen. CDC-Stäbchen zeigen im Vergleich zu herkömmlichen Kohlenstoffen, wie Printex oder Hydriffin P800, fast doppelt so hohe Aufnahmekapazitäten für Methylenblau unter ähnlich schnell ablaufender Adsorptionskinetik. Besondere Vorteile stellen sich in der guten Reczyklierbarkeit der Fichten-CDC-Stäbchen gegenüber herkömmlichen Aktivkohlen heraus. Auch Diclofenac kann an den CDC-Stäbchen mit $580 \text{ mg}/\text{g}$ deutlich besser adsorbieren als an Hydriffin P800, welche eine Kapazität von $490 \text{ mg}/\text{g}$ zeigt. Bedenkt man, dass es sich bei dem kommerziellen Hydriffin P800 um eine für die Adsorption von organischen Wasserschadstoffen optimierte Aktivkohle handelt, wird das hohe Potenzial der unoptimierten CDC-Stäbchen deutlich.

Durch die Kombination von Holz als Biotemplat mit dem CDC-Prozess wurden hierarchisch strukturierte Kohlenstoffmaterialien mit hohen spezifischen Oberflächen und einem guten Transportsystem über einen Zwei-Stufen-Prozess synthetisiert. In weiteren Untersuchungen könnte geklärt werden, ob die identifizierten Zusammenhänge zwischen Holzeigenschaften, wie Wandigkeit und Tüpfelanzahl, und Imprägnierbarkeit mit Polycarbosilan auch auf andere Holzarten übertragbar sind, bzw. über diese Kenngrößen eine fundierte Vorhersage über das Verhalten verschiedener Hölzer im CDC-Prozess möglich ist. Der hohe Anteil von Ultra- und Submikroporen einiger Holz-CDCs, die zu offenen Stickstoffphysisorptionshysteresen führen, könnten vorallem für Stofftrennprozesse kleiner Moleküle, wie Stickstoff oder Sauerstoff interessant sein.

Verschiedene Aktivierungsmethoden wurden zur Erhöhung der Oberfläche untersucht, welche neben dieser Oberflächenerhöhung zu einer Funktionalisierung der Oberfläche führten. Die Vorteile dieser Holz-CDC-Materialien gegenüber herkömmlichen Kohlenstoffen konnte in der Anwendung der Materialien in der Lithium-Schwefel-Batterie und bei der Adsorption von Quecksilberionen gezeigt werden. Aufgrund der hohen Oberflächen könnten Holz-CDCs allerdings auch als Trägermaterial für katalytische Prozesse Anwendung finden. Besonders bei sterisch anspruchsvollen Edukten/Produkten oder Reaktionen, bei denen das Zielprodukt vorrangig über sterische Einflussfaktoren beeinflusst wird, wie bspw. im Fischer-Tropsch-Prozess, könnte das trimodale Porensystem der Holz-CDCs große Vorteile gegenüber herkömmlichen Kohlenstoffmaterialien erbringen.

Des Weiteren konnten CDC-Stäbchenstrukturen mit Hilfe von Holztemplaten synthetisiert werden, welche eine hohe Adsorptionskapazität für aromatische Verbindungen, wie bspw. Diclofenac, zeigen. Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit und Anwendung des Materials auch in sehr niedrigem Konzentrationsbereich ($< 1 \text{ mg/L}$) sollten allerdings in weiterführenden Arbeiten angestellt werden.

Referenzen

- [1] V. Presser, M. Heon, and Y. Gogotsi. Carbide-Derived Carbons - From Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Advanced Functional Materials*, 21(5):810–833, 2011.
- [2] Y. Gogotsi, S. Welz, D.A. Ersoy, and M.J. McNallan. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Nature*, 411(6835):283–287, 2001.
- [3] G. Yushin, Y. Gogotsi, and A. Nikitin. Carbide-Derived Carbon. In *CRC Press: Boca Raton, FL*, chapter 8. Taylor & Francis Group, 2006.
- [4] C. Hoffmann, S. Thieme, J. Brückner, M. Oschatz, T. Biemelt, G. Mondin, H. Althues, and S. Kaskel. Nanocasting Hierarchical Carbide-Derived Carbons in Nanostructured Opal Assemblies for High-Performance Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, 8(12):12130–12140, 2014.
- [5] M. Oschatz, L. Borchardt, M. Thommes, K.A. Cychosz, I. Senkovska, N. Klein, R. Frind, M. Leistner, V. Presser, Y. Gogotsi, and S. Kaskel. Carbide-Derived Carbon Monoliths with Hierarchical Pore Architectures. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(30):7577–7580, 2012.
- [6] M. Oschatz. *New Routes Towards Nanoporous Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage and Gas Adsorption*. Dissertation, TU Dresden, 2014.
- [7] A. Busch, Y. Gensterblum, and B.M. Krooss. Methane and CO₂ sorption and desorption measurements on dry Argonne premium coals: Pure components and mixtures. *International Journal of Coal Geology*, 55(2-4):205–224, 2003.
- [8] C.R. Clarkson and R.M. Bustin. Binary gas adsorption/desorption isotherms: Effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, 42(4):241–271, 2000.
- [9] G. Yushin, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, C.A. Howell, S.R. Sandeman, G.J. Phillips, A.W. Lloyd, and Se.V. Mikhlovsky. Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines. *Biomaterials*, 27(34):5755–5762, 2006.
- [10] G.P. Hao, M. Oschatz, W. Nickel, M. Adam, and S. Kaskel. Design of Functional Nanostructured Carbons for Advanced Heterogeneous Catalysts: A Review. *Current Organic Chemistry*, 18(10):1262–1279, 2014.
- [11] L. Borchardt, F. Hasche, M. R Lohe, M. Oschatz, F. Schmidt, E. Kockrick, C. Ziegler, T. Lescouet, A. Bachmatiuk, B. Büchner, D. Farrusseng, P. Strasser, and S. Kaskel.

- Transition metal loaded silicon carbide-derived carbons with enhanced catalytic properties. *Carbon*, 50(5):1861–1870, 2012.
- [12] L. Borchardt, M. Oschatz, and S. Kaskel. Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications. *Materials Horizons*, 1(2):157–168, 2014.
- [13] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P.L. Taberna. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer. *Science*, 313(5794):1760–1763, 2006.
- [14] T. Budinova, E. Ekinci, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbohm, V. Minkova, and M. Goranova. Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology*, 87(10):899–905, 2006.
- [15] Y. Gogotsi, R.K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, and J.E. Fischer. Tailoring of Nanoscale Porosity in Carbide-Derived Carbons for Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society*, 127(46):16006–16007, 2005.
- [16] M. Thommes. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7):1059–1073, 2010.
- [17] L. Borchardt, C. Hoffmann, M. Oschatz, L. Mammitzsch, U. Petasch, M. Herrmann, and S. Kaskel. Preparation and application of cellular and nanoporous carbides. *Chemical Society Reviews*, 41(15):5053, 2012.
- [18] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [19] F. Glenk, T. Knorr, M. Schirmer, S. Gütlein, and B.J.M. Etzold. Synthesis of microporous carbon foams as catalyst supports. *Chemical Engineering and Technology*, 33(4):698–703, 2010.
- [20] N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, I. Senkovska, J. Getzschmann, S. Paasch, M.R. Lohe, E. Brunner, and S. Kaskel. Monitoring adsorption-induced switching by ^{129}Xe NMR spectroscopy in a new metal-organic framework $\text{Ni}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(37):11778, 2010.
- [21] G. Langendorf, E. Schuster, and R. Wagenführ. *Rohholz*. Fachbuchverlag, Leipzig, 4. neubear. edition, 1990.
- [22] H. Nimz. Beech Lignin - Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition*, 13(5):313–321, 1974.
- [23] R. Wagenführ. *Anatomie des Holzes*. Verlag Weinbrenner, Leinfelden-Echterdingen, 5. völlig überarbeitete edition, 1999.
- [24] A. Blazej. *Chemie des Holzes*. Fachbuchverlag, Leipzig, 1. edition, 1979.
- [25] R. Wagenführ. *Holzatlas*. Fachbuchverlag Leipzig in Carl Hansen Fachbuchverlag, München, 6. überarb. edition, 2007.

- [26] D. Fengel and G. Wegener. *Wood - chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, New York, 1989.
- [27] B. Koljo. Einfluß der Tränkverfahren auf die Tränkstoffaufnahme in der Holzimprägnierung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 12(1):7–16, 1954.
- [28] Nelson Courtland Brown. *Forest Products, Their Manufacture and Use*. Wiley, New York, 1919.
- [29] P. Greil, T. Lifka, and A. Kaindl. Biomorph Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14):1961–1973, 1998.
- [30] P. Greil, E. Vogli, T. Fey, A. Bezold, N. Popovska, H. Gerhard, and H. Sieber. Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14-15):2697–2707, 2002.
- [31] J.S. Ha, B.G. Lim, G.H. Doh, I.A. Kang, and C.S. Kim. Properties of Porous SiC Ceramics Prepared by Wood Template Method. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 47(4):308–311, 2010.
- [32] F.M. Varela-Feria, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, and M. Singh. Reaction-formation mechanisms and microstructure evolution of biomorphic SiC. *Journal of Materials Science*, 43(3):933–941, 2008.
- [33] M. Singh and J.A. Salem. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14-15):2709–2717, 2002.
- [34] M. Singh and B.M. Yee. Reactive processing of environmentally conscious, biomorphic ceramics from natural wood precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2):209–217, 2004.
- [35] Y. Shin, J. Liu, J.H. Chang, Z. Nie, and G.J. Exarhos. Hierarchically Ordered Ceramics Through Surfactant-Templated Sol-Gel Mineralization of Biological Cellular Structures. *Advanced Materials*, 13(10):728–732, 2001.
- [36] Y. Shin, C. Wang, and G.J. Exarhos. Synthesis of SiC Ceramics by the Carbothermal Reduction of Mineralized Wood with Silica. *Advanced Materials*, 17(1):73–77, 2005.
- [37] Y. Shin and G.J. Exarhos. Conversion of cellulose materials into nanostructured ceramics by biomineralization. *Cellulose*, 14(3):269–279, 2007.
- [38] J. Qian, J. Wang, and Z. Jin. Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2):229–235, 2004.
- [39] J.M. Qian, J.P. Wang, G.J. Qiao, and Z.H. Jin. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10-11):3251–3259, 2004.
- [40] J.M. Qian and Z.H. Jin. Preparation and characterization of porous, biomorphic SiC ceramic with hybrid pore structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(8):1311–1316, 2006.

- [41] C.R. Rambo, J. Cao, O. Rusina, and H. Sieber. Manufacturing of biomorphic (Si,Ti,Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing. *Carbon*, 43(6):1174–1183, 2005.
- [42] B. Sun, T.X. Fan, and D. Zhang. Porous TiC Ceramics Derived from Wood Template. *Journal of Porous Materials*, 9(4):275–277, 2002.
- [43] T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, T. Hirashita, H. Miyazaki, and Y. Hikichi. Porous Titania Ceramic Prepared by Mimicking Silicified Wood. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(6):1521–1523, 2000.
- [44] J. Cao, C.R. Rambo, and H. Sieber. Preparation of Porous Al₂O₃-Ceramics by Biotemplating of Wood. *Journal of Porous Materials*, 11(3):163–172, 2004.
- [45] T.X. Fan, X. Li, Z. Liu, J. Gu, D. Zhang, and Q. Guo. Microstructure and Infrared Absorption of Biomorphic Chromium Oxides Templated by Wood Tissues. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(11):3511–3515, 2006.
- [46] Z. Liu, T.X. Fan, and D. Zhang. Synthesis of Biomorphous Nickel Oxide from a Pinewood Template and Investigation on a Hierarchical Porous Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2):662–665, 2006.
- [47] C.R. Rambo, J. Cao, and H. Sieber. Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 87(2-3):345–352, 2004.
- [48] P. Song, Q. Wang, Z. Zhang, and Z. Yang. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic LaFeO₃ hollow fibers templated from cotton. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147(1):248–254, 2010.
- [49] M. Luo, J. Gao, X. Zhang, J. Yang, G. Hou, D. Ouyang, and Z. Jin. Processing of porous TiN/C ceramics from biological templates. *Materials Letters*, 61(1):186–188, 2007.
- [50] M. Fujisawa, T. Hata, P. Bronsveld, V. Castro, F. Tanaka, H. Kikuchi, T. Furuno, and Y. Imamura. SiC/C composites prepared from wood-based carbons by pulse current sintering with SiO₂: Electrical and thermal properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(13):3575–3580, 2004.
- [51] B. Sun, T. Fan, D. Zhang, and T. Okabe. Microstructure analysis of morph-genetic SiC/C ceramics from wood. *Journal of advanced materials*, 37(4):76–80, 2005.
- [52] B. Sun, T.X. Fan, and D. Zhang. Production of morph-genetic TiC/C ceramic. *Materials Letters*, 58(5):798–801, 2004.
- [53] T.C. Wang, T.X. Fan, D. Zhang, G.D. Zhang, and D.S. Xiong. Thermal conductivity and thermal expansions of aluminum/carbon composites based on wood templates. *Materials Letters*, 61(8-9):1849–1854, 2007.
- [54] A. Zampieri, H. Sieber, T. Selvam, G.T.P. Mabande, W. Schwieger, F. Scheffler, M. Scheffler, and P. Greil. Biomorphic Cellular SiSiC/Zelite Ceramic Composites: From Rattan Palm to Bioinspired Structured Monoliths for Catalysis and Sorption. *Advanced Materials*, 17(3):344–349, 2005.

- [55] T.C. Wang, T.X. Fan, D. Zhang, and G.D. Zhang. Thermal expansions and mechanical properties of Al/C and Al/(SiC+C) composites based on wood templates. *Materials Transactions*, 47(10):2576–2581, 2006.
- [56] T.C. Wang, T.X. Fan, D. Zhang, and G.D. Zhang. The fabrication and wear properties of C/Al and (C+SiC)/Al composites based on wood template. *Materials Letters*, 60(21-22):2695–2699, 2006.
- [57] C. Zollfrank, R. Kladny, H. Sieber, and P. Greil. Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2):479–487, 2004.
- [58] O. Chakrabarti, L. Weisensel, and H. Sieber. Reactive Melt Infiltration Processing of Biomorphic Si-Mo-C Ceramics from Wood. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(7):1792–1798, 2005.
- [59] C. Zollfrank and H. Sieber. Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2):495–506, 2004.
- [60] V.S. Kiselov, V.I. Poludin, M.P. Kiselyuk, T.A. Kryskov, and A.E. Belyaev. Effect of macrostructure on the thermoelectric properties of biomorphous SiC Si ceramics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronic and Optoelectronic*, 12(1):64–67, 2009.
- [61] T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi, and H. Suzuki. Biomimetic Process for Producing SiC „Wood“. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(12):3409–3411, 1995.
- [62] C. Zollfrank, N. Travitzky, H. Sieber, T. Selchert, and P. Greil. Biomorphous SiSiC/Al-Si Ceramic Composites Manufactured by Squeeze Casting: Microstructure and Mechanical Properties. *Advanced Engineering Materials*, 7(8):743–746, 2005.
- [63] J. Qian, J. Wang, G. Hou, G. Qiao, and Z. Jin. Preparation and characterization of biomorphic SiC hollow fibers from wood by chemical vapor infiltration. *Scripta Materialia*, 53(12):1363–1368, 2005.
- [64] B. Sun, T.X. Fan, D. Zhang, and T. Okabe. The synthesis and microstructure of morph-genetic TiC/C ceramics. *Carbon*, 42(1):177–182, 2004.
- [65] T.X. Fan, S.K. Chow, and D. Zhang. Biomorphic mineralization: From biology to materials. *Progress in Materials Science*, 54(5):542–659, 2009.
- [66] E. Vogli, H. Sieber, and P. Greil. Biomorphic SiC-ceramic prepared by Si-vapor phaseinfiltration of wood. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(14-15):2663–2668, 2002.
- [67] E. Vogli, J. Mukerji, C. Hoffman, R. Kladny, H. Sieber, and P. Greil. Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with Silicon Monoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(6):1236–1240, 2004.
- [68] D.A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, and G. Emig. Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous

- biomorphic SiC ceramics derived from paper. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(6):817–828, 2005.
- [69] P. Greil. Near net shape manufacturing of ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 61(1):64–68, 1999.
- [70] A.W. Harding, N.J. Foley, P.R. Norman, D.C. Francis, and K.M. Thomas. Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/Desorption on Activated Carbons. *Langmuir*, 14(14):3858–3864, 1998.
- [71] T. Hosoya, H. Kawamoto, and S. Saka. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1):118–125, 2007.
- [72] R.A. Greinke, I.C. Lewis, and D.R. Ball. Verfahren zur Herstellung von Aktivkohle mit einer hohen spezifischen Oberfläche, 1995.
- [73] The Observatory of economic complexity. Where does germany import activated carbon from?, 2013.
- [74] J.J. Hung. *The Production of activated carbon from coconut shells using pyrolysis and fluidized bed reactors*. PhD thesis, University of Arizona, 2012.
- [75] M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3):15–25, 2004.
- [76] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, and J.J. Rodríguez. Activated Carbons from Eucalyptus Wood. Influence of the Carbonization Temperature. *Separation Science and Technology*, 32(6):1115–1126, 1997.
- [77] A.R. Sánchez, A.A. Elguézabal, and L. de La Torre Saenz. CO₂ activation of char from Quercus agrifolia wood waste. *Carbon*, 39(9):1367–1377, 2001.
- [78] D. Lozano-Castelló, E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, M. Müller, and C. Riekell. Characterization of pore distribution in activated carbon fibers by microbeam small angle X-ray scattering. *Carbon*, 40(14):2727–2735, 2002.
- [79] A. Farzaneh, T. Richards, E. Sklavounos, and A. Van Heiningen. A Kinetic Study of CO₂ and Steam Gasification of Char from Lignin Produced in the SEW Process. *BioResources*, 9(2):3052–3063, 2014.
- [80] A. Klijanienko, E. Lorenc-Grabowska, and G. Gryglewicz. Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere. *Bioresource Technology*, 99(15):7208–7214, 2008.
- [81] F.C. Wu, R.L. Tseng, and R.S. Juang. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, 47(1-2):10–19, 2005.
- [82] M.A. Lillo-Ródenas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. *Carbon*, 39(5):751–759, 2001.

- [83] F.J. Harris. Acid hydrolysis and dehydration reactions for utilizing plant carbohydrates. *Applied Polymer symposium*, 28:131–144, 1975.
- [84] F. Shafizadeh. acidic hydrolysis of glycosid bonds. *Tappi*, 46:381–383, 1963.
- [85] J. Alicaniz-Monge and M.J. Illan-Gomez. Insight in hydroxides-activated coals: chemical or physical activation? *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(1):35–41, 2008.
- [86] M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1):166–174, 2007.
- [87] D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon*, 42(7):1233–1242, 2004.
- [88] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, and R. Capart. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*, 157(1-3):48–56, 2005.
- [89] Y. Sudaryanto, S.B. Hartono, W. Irawaty, H. Hindarso, and S. Ismadji. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 97(5):734–739, 2006.
- [90] S. Dörfler, I. Felhösi, T. Marek, S. Thieme, H. Althues, L. Nyikos, and S. Kaskel. High power supercap electrodes based on vertical aligned carbon nanotubes on aluminum. *Journal of Power Sources*, 227:218–228, 2013.
- [91] C.R. Pérez, S.H. Yeon, J. Ségalini, V. Presser, P.L. Taberna, P. Simon, and Y. Gogotsi. Structure and Electrochemical Performance of Carbide-Derived Carbon Nanopowders. *Advanced Functional Materials*, 23(8):1081–1089, 2013.
- [92] J. Zheng, T.C. Ekström, S.K. Gordeev, and M. Jacob. Carbon with an onion-like structure obtained by chlorinating titanium carbide. *Journal of Materials Chemistry*, 10(5):1039–1041, 2000.
- [93] R. Ryoo, S.H. Joo, and S. Jun. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(37):7743–7746, 1999.
- [94] W.A. Mohun. A novel amorphous carbon. In *Proceedings of the 4th Biennial Conference on Carbon*, pages 443–453, Pergamon, Oxford, 1959.
- [95] M. Kusunoki, M. Rokkaku, and T. Suzuki. Epitaxial carbon nanotube film self-organized by sublimation decomposition of silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 71(18):2620, 1997.
- [96] S. Welz. *Identification of carbon structures synthesized by chlorination of SiC and TiC*. Dissertation, University of Illinios at Chicargo, 2003.
- [97] S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, and Y. Gogotsi. Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures. *Journal of Materials Chemistry*, 14(2):238, 2004.

- [98] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 6. edition, 2004.
- [99] H.O. Pierson. The Chemical Vapor Deposition (CVD) of Refractory Metal Carbides. *High Temperature Materials and Processes*, 11(1-4), 1993.
- [100] M.J. Ledoux and C. Pham-Huu. Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis. *CATTECH*, 5(4):226–246, 2001.
- [101] O. Hutchins. Method for the production of silicon tetrachlorid, Patent, 1918.
- [102] G.F. Kirillova, G.A. Meerson, and A.N. Zelikman. Kinetics of Chlorination of titanium and niobium carbides. *Izvestiya vuzov, Tsvetnaya Metallurgiya*, 3:90–96, 1960.
- [103] V.P. Orekhov, G.V. Seryakov, A.N. Zelikman, T.M. Starobina, T.I. Kahzanova, K.V. Petrova, and P.M. Sverchkov. Kinetics of chlorination of zirconium carbide briquets. *Journal of Applied Chemistry USSR*, 42:230–237, 1969.
- [104] Nillok Chemicals. Improvements in and Relating to Mineral Active Carbons and to a Process for Their Preparation, Patent, 1964.
- [105] W.A. Mohun. Mineral Active Carbon and Process for Producing Same, Patent, 1962.
- [106] C. Portet, D. Kazachkin, S. Osswald, Y. Gogotsi, and E. Borguet. Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons. *Thermochimica Acta*, 497(1-2):137–142, 2010.
- [107] M. Oschatz, L. Borchardt, I. Senkovska, N. Klein, M. Leistner, and S. Kaskel. Carbon dioxide activated carbide-derived carbon monoliths as high performance adsorbents. *Carbon*, 56:139–145, 2013.
- [108] L. Borchardt. *Carbide and Carbide-Derived Carbon Materials with Hierarchical Pore Architecture*. Dissertation, TU Dresden, 2013.
- [109] M. Oschatz, W. Nickel, M. Thommes, K.A. Cychosz, M. Leistner, M. Adam, G. Mondin, P. Strubel, L. Borchardt, and S. Kaskel. Evolution of porosity in carbide-derived carbon aerogels. *J. Mater. Chem. A*, 2(43):18472–18479, 2014.
- [110] F.C. Wu, R.L. Tseng, and C.C. Hu. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1-3):95–106, 2005.
- [111] M. Kormann, H. Gerhard, and N. Popovska. Comparative study of carbide-derived carbons obtained from biomorphic TiC and SiC structures. *Carbon*, 47(1):242–250, 2009.
- [112] M. Kormann, H. Ghanem, H. Gerhard, and N. Popovska. Processing of carbide-derived carbon (CDC) using biomorphic porous titanium carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(6):1297–1303, 2008.
- [113] Bundesregierung Deutschland. Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, 2010.
- [114] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, and J.M. Tarascon. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11(1):19–29, 2011.

- [115] B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.K. Sun. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3287, 2011.
- [116] P. Strubel, S. Thieme, T. Biemelt, A. Helmer, M. Oschatz, J. Brückner, H. Althues, and S. Kaskel. ZnO Hard Templating for Synthesis of Hierarchical Porous Carbons with Tailored Porosity and High Performance in Lithium-Sulfur Battery. *Advanced Functional Materials*, 25(2):287–297, 2015.
- [117] H. Yao, G. Zheng, P.C. Hsu, D. Kong, J.J. Cha, W. Li, Z.W. Seh, M.T. McDowell, K. Yan, Z. Liang, V.K. Narasimhan, and Y. Cui. Improving lithium-sulphur batteries through spatial control of sulphur species deposition on a hybrid electrode surface. *Nature Communications*, 5, 2014.
- [118] Z. Wei Seh, W. Li, J.J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M.T. McDowell, P.C. Hsu, and Y. Cui. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nature Communications*, 4:1331, 2013.
- [119] A. Manthiram, S.H. Chung, and C. Zu. Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. *Advanced Materials*, 27(12):1980–2006, 2015.
- [120] X. Ji and L.F. Nazar. Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44):9821, 2010.
- [121] X. Ji, K.T. Lee, and L.F. Nazar. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials*, 8(6):500–506, 2009.
- [122] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, and J. Tübke. Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(16):n/a–n/a, 2015.
- [123] M. Oschatz, S. Thieme, L. Borchardt, M.R. Lohe, T. Biemelt, J. Brückner, H. Althues, and S. Kaskel. A new route for the preparation of mesoporous carbon materials with high performance in lithium-sulphur battery cathodes. *Chemical Communications*, 49(52):5832, 2013.
- [124] G. He, X. Ji, and L. Nazar. High „C“ rate Li-S cathodes: sulfur imbibed bimodal porous carbons. *Energy & Environmental Science*, 4(8):2878, 2011.
- [125] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K.T. Lee, T. Bein, and L.F. Nazar. Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(15):3591–3595, 2012.
- [126] Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit. Wasserwirtschaft in Deutschland. Technical report, 2013.
- [127] Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit Umweltprobenbank. Schadstoffkonzentrationen in Organismen der Nordsee, 2012.
- [128] UNEP. Ninamata Convention Agreed by Nations., 2013.
- [129] D.A.L. Vignati, S. Polesello, R. Bettinetti, and M.S. Bank. Mercury Environmental Quality Standard for Biota in Europe: Opportunities and Challenges. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 9(1):167–168, 2013.

- [130] M. Meißner. Natur als Medikamentendeponie. *Deutsches Ärzteblatt*, 105(24):1324–1325, 2008.
- [131] P.I. Ravikovitch and A.V. Neimark. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation. *Langmuir*, 18(25):9830–9837, 2002.
- [132] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P.I. Ravikovitch, and A.V. Neimark. Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas. *Langmuir*, 22(2):756–764, 2006.
- [133] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin. *Adsorption by Powders and porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press in Auftrag von Elsevier, Oxford, 2 edition, 2014.
- [134] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, and M. Thommes. *Characterization of porous solids and powders: Surface area, Pore Size and Density*. Springer Science+Buisness Media, New York, 2004.
- [135] J.H. de Boer. *The strcture and Properties of Porous Materials*. Butterworths, London, 1958.
- [136] M.M. Dubinin and L.V. Radushkevitch. On the characteristic curve equation for active carbons. *Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R.*, 55:331–337, 1947.
- [137] K.S.W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 1985.
- [138] M. Leistner. *On the rapid characterization of porous materials by optical calorimetry*. Dissertation, TU Dresden, 2013.
- [139] M. Wöllner. *Untersuchungen der Porenstruktur von Aktivkohle mittels optischer Kalorimetrie*. Masterarbeit, TU Dresden, 2014.
- [140] IWS Dresden and Rubotherm. Rapid characterization of porous materials by using optical calorimetry.
- [141] N.F. Federov, G.K. Ivakhnyuk, and D.N. Gavrilov. Carbon adsorbents from carbides of the IV - VI group transition metals. *Zhurnal Prikladnoj Khimii*, 55:272 – 275, 1983.
- [142] O.E. Babkin, G.K. Ivakhnyuk, and N.F. Fedorov. Porous structure of carbon adsorbents from zirconium carbide. *Zhurnal Prikladnoj Khimii*, 57:504 – 508, 1984.
- [143] S.L. Goertzen, K.D. Theriault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, and H.A. Andreas. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4):1252–1261, 2010.
- [144] S. Thieme, J. Brückner, I. Bauer, M. Oschatz, L. Borchardt, H. Althues, and S. Kaskel. High capacity micro-mesoporous carbon-sulfur nanocomposite cathodes with enhanced cycling stability prepared by a solvent-free procedure. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(32):9225, 2013.

- [145] T.V. Ramakrishna, G. Aravamudan, and M. Vijayakumar. Spectrophotometric determination of mercury(II) as the ternary complex with rhodamine 6g and iodide. *Analytica Chimica Acta*, 84(2):369–375, 1976.
- [146] I. Vergili. Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources. *Journal of Environmental Management*, 127:177–187, 2013.
- [147] M. Zabihi, A. Haghighi Asl, and A. Ahmadpour. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3):251–256, 2010.
- [148] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, and C. Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788, 2007.
- [149] J. Durst. *Anatomie des Holzes*. Fachbuchverlag GmbH, Leipzig, 1953.
- [150] M. Brebu and C. Vasile. Thermal degradation of lignin - A Review. *Cellulose chemistry and technology*, 44(9):353–363, 2010.
- [151] M. Rosenthal, E. Bäucker, and C.T. Bues. Zum Einfluss der Mikrostruktur des Holzes auf das Eindringverhalten von Flüssigkeiten. *Holz-Zentralblatt*, (34):852–854, 2010.
- [152] I. Usta. A Review of the Configuration of bordered Pits to stimulate the Fluid Flow. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 7(2), 2005.
- [153] R. Frind, M. Oschatz, and S. Kaskel. Polymerization of polycarbosilanes in high internal phase emulsions for the synthesis of macroporous silicon carbide catalysts (polyHIPE-SiC). *Journal of Materials Chemistry*, 21(32):11936, 2011.
- [154] K. Faber, F. Badaczewski, M. Oschatz, G. Mondin, W. Nickel, S. Kaskel, and B.M. Smarsly. In-Depth Investigation of the Carbon Microstructure of Silicon Carbide-Derived Carbons by Wide-Angle X-ray Scattering. 2014.
- [155] J. Jeromenok and J. Weber. Restricted access: On the nature of adsorption/desorption hysteresis in amorphous, microporous polymeric materials. *Langmuir*, 29(42):12982–12989, 2013.
- [156] S.R. Veith, E. Hughes, and S.E. Pratsinis. Restricted diffusion and release of aroma molecules from sol-gel-made porous silica particles. *Journal of Controlled Release*, 99(2):315–327, 2004.
- [157] W.M. Haynes. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, 95. auflage edition, 2004.
- [158] W. Sandermann and G.Z. Jonas. Über die Imprägnierbarkeit von Hölzern mit öligen Schutzmitteln unter besonderer Berücksichtigung der Fichte. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 10(8):305–311, 1952.
- [159] J.A. Petty. Effects of Solvent-Exchange Drying and Filtration on the Absorption of Petroleum Distillate by Spruce Wood. *Holzforschung*, 32(2):52–55, 1978.

- [160] H. Bellmann. Zur Bedeutung der Holzfeuchte bei der Kesseldrucktränkung von Nadelhölzern. Teil 2: Anatomische und technologische Einflüsse. *Holz-Zentralblatt*, 143:2201–2203, 1987.
- [161] R.J. Thomas and K.P. Kringstad. The role of hydrogen bonding in pit aspiration. *Holzforschung*, 25(5):143–148, 1971.
- [162] F.C. Wu and R.L. Tseng. Preparation of highly porous carbons from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, 294:10–19, 2006.
- [163] Z. Jin and G. Zhao. Porosity Evolution of Activated Carbon Fiber Prepared from Liquefied Wood. Part I: Water Steam Activation at 650 to 800 °C. *BioResources*, 9(2):2237–2247, 2014.
- [164] Z. Jin and G. Zhao. Porosity Evolution of Activated Carbon Fiber Prepared from Liquefied Wood. Part II: Water Steam Activation from 850 to 950 °C. *BioResources*, 9(4):2237–2247, 2014.
- [165] X. Gu, C. Liu, X. Jiang, X. Ma, L. Li, K. Cheng, and Z. Li. Thermal behavior and kinetics of the pyrolysis of the raw/steam exploded poplar wood sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106:177–186, 2014.
- [166] Y.J. Zhang, Z.J. Xing, Z.K. Duan, L. Meng, and Y. Wang. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science*, 315:279–286, 2014.
- [167] A.B. Laursen, K.T. Højholt, L.F. Lundegaard, S.B. Simonsen, S. Helveg, F. Schüth, M. Paul, J.D. Grunwaldt, S. Kegnaes, C.H. Christensen, and K. Egeblad. Substrate Size-Selective Catalysis with Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(20):3504–3507, 2010.
- [168] Y. Niu, L.K. Yeung, and R.M. Crooks. Size-Selective Hydrogenation of Olefins by Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 123(28):6840–6846, 2001.
- [169] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S.K. Ghosh, and T. Pal. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(12):4596–4605, 2007.
- [170] M.M. Dubinin. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon*, 18(5):355–364, 1980.
- [171] S. Qi, K. Hay, and M. Rood. Isotherm Equation for water vapor adsorption onto activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, 124(11):1130 – 1134, 1988.
- [172] R.L. Tseng and S.K. Tseng. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2):428–437, 2005.

- [173] R.L. Tseng, S.K. Tseng, F.C. Wu, C.C. Hu, and C.C. Wang. Effects of micropore development on the physicochemical properties of KOH-activated carbons. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39(1):37–47, 2008.
- [174] M.H. Johansson and O. Samuelson. Reducing End Groups in Birch Xylan and Their Alkaline Degradation. *Wood Science and Technology*, 11:251–263, 1977.
- [175] S.A. Rydholm. *Pulping Processes*. Intersci. Publication, New York, 1965.
- [176] T. Voice, D. Pak, X. Zhao, J. Shi, and R. Hickey. Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. *Water Research*, 26(10):1389–1401, 1992.
- [177] X. Qu, J. Zheng, and Y. Zhang. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2):429–434, 2007.
- [178] M. Oschatz, J.T. Lee, H. Kim, W. Nickel, L. Borchardt, W.I. Cho, C. Ziegler, S. Kaskel, and G. Yushin. Micro- and mesoporous carbide-derived carbon prepared by a sacrificial template method in high performance lithium sulfur battery cathodes. *J. Mater. Chem. A*, 2(41):17649–17654, 2014.
- [179] LX. Miao, W.K. Wang, A.B. Wang, K.G. Yuan, and Y.S. Yang. A high sulfur content composite with core-shell structure as cathode material for Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(38):11659, 2013.
- [180] M. Wang, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, L. Miao, X. Zhang, Y. Huang, Z. Yu, and J. Qiu. A multi-core-shell structured composite cathode material with a conductive polymer network for Li-S batteries. *Chemical Communications*, 49(87):10263, 2013.
- [181] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L.V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J.G. Zhang, B. Schwenzer, and J. Liu. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium-sulfur battery applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41):16603, 2011.
- [182] C. Liang, N.J. Dudney, and J.Y. Howe. Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chemistry of Materials*, 21(19):4724–4730, 2009.
- [183] M. Adam, P. Strubel, L. Borchardt, H. Althues, S. Dörfler, and S. Kaskel. Trimodal hierarchical carbide-derived carbon monoliths from steam- and CO₂-activated wood templates for high rate lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3(47):24103–24111, 2015.
- [184] X. Yang, L. Zhang, F. Zhang, Y. Huang, and Y. Chen. Sulfur-Infiltrated Graphene-Based Layered Porous Carbon Cathodes for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano*, 8(5):5208–5215, 2014.
- [185] L. Miao, W. Wang, K. Yuan, Y. Yang, and A. Wang. A lithium-sulfur cathode with high sulfur loading and high capacity per area: a binder-free carbon fiber cloth-sulfur material. *Chem. Commun.*, 50(87):13231–13234, 2014.

- [186] J. Brückner, S.n Thieme, H.T. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, and S. Kaskel. Lithium-sulfur batteries: Influence of C-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance. *Journal of Power Sources*, 268:82–87, 2014.
- [187] L.F. Nazar, M. Cuisinier, and Q. Pang. Lithium-sulfur batteries. *MRS Bulletin*, 39(05):436–442, 2014.
- [188] M. Benjamin. *Water Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 2002.
- [189] F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, and D. Musmarra. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3):1842–1850, 2011.
- [190] Y.S. Ho. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59:171 – 177, 2004.
- [191] M. Zabihi, A. Ahmadpour, and A.H. Asl. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3):230–236, 2009.
- [192] J.U.K. Oubagaranadin, N. Sathyamurthy, and Z.V.P. Murthy. Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2):165–174, 2007.
- [193] B. Inbaraj and N. Sulochana. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3):283–290, 2006.
- [194] S. Lagergren. About the Theory of so-called Adsorption of soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4):1 – 39, 1898.
- [195] J.V. Nabais, P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott, M. Belchior, D. Boavida, T. Dially, and I. Gulyurtlu. Mercury removal from aqueous solution and flue gas by adsorption on activated carbon fibres. *Applied Surface Science*, 252(17):6046–6052, 2006.
- [196] M.F. Yardim, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, M. Razvigorova, and V. Minkova. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere*, 52(5):835–841, 2003.
- [197] C. Namasivayam and K. Periasamy. Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution. *Water Research*, 27(11):1663–1668, 1993.
- [198] K. Kadirvelu, J. Goel, and C. Rajagopal. Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2):502–507, 2008.
- [199] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, Z. Si, and X. Tan. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension. *Solar Energy*, 82(8):706–713, 2008.
- [200] S. K. Bajpai and M. Bhowmik. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 117:3615 – 3622, 2010.

-
- [201] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blázquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211-212:310–317, 2012.
- [202] D. Krajišnik, A. Daković, M. Milojević, A. Malenović, M. Kragović, D.B. Bogdanović, V. Dondur, and J. Milić. Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83(1):165–172, 2011.
- [203] M. Vadi. Comparative Study of Adsorption Isotherms two Non-Steroidal Anti-Inflammatory Eye Drops, Indomethacin and Diclofenac on Carbon Nanotube. *Oriental Journal Of Chemistry*, 28(1):343–348, 2012.

A. Anhang

Tabelle A.1.: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie/Material	Reinheit	Hersteller
Allylhydridopolycarbosilan	k. A.	Starfire
Cellulose	k. A.	Alfa Aesar
Diclofenac (Natriumsalz)	k. A.	Sigma-Aldrich
Essigsäure (100 %)	p. a.	Roth
Ethanol	99 %	VWX
Heptan	99 %	Sigma-Aldrich
Isopropanol	k. A.	Roth
Kaliumhydrogenphthalat	k. A.	Fischer
Kaliumhydroxid	k. A.	Fischer
Kaliumiodid	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Lignin (Alkalilignin)	niedriger Sulfongehalt	VWR
Methylenblau	$\geq 82 \%$	Sigma-Aldrich
Natriumcarbonat	99,5 %	Grüssing
Natriumhydrogencarbonat	k. A.	Grüssing
Phosphorsäure (85 %)	k. A.	Grüssing
Quecksilber(II)chlorid	$\geq 99,5 \%$	Sigma-Aldrich
Rhodamin 6G	95 %	Sigma-Aldrich
Salpetersäure ($\geq 65 \%$)	p.a.	Sigma-Aldrich
Salzsäure ($\geq 37 \%$)	p.a.	Sigma-Aldrich
Schwefel	$> 99,5 \%$	Sigma Aldrich
Xylan (von Buche, aufgearbeitet)	k. A.	VWR

Tabelle A.2.: Verwendete Gase.

Gas	Reinheit	Hersteller
Argon 5.0	99,999 %	Air Liquide
Chlor 2.8	99,8 %	Air Liquide
Wasserstoff 3.0	99,9 %	Air Liquide
Kohlenstoffdioxid 4.5	99,995 %	Air Liquide
Stickstoff 5.0	99,999 %	Air Liquide
Helium 5.0	99,999 %	Air Liquide
Ethan 3.5	99,95 %	Air Liquide
n-Butan 3.5	99,95 %	Air Liquide

Tabelle A.3.: Genutzte Holzarten und Referenzmaterialien.

Deutsche Name	botanischer Name	Lateinischer Name
Balsa	Balsa	<i>Ochroma pyramidale</i> Urb.
Birke	Gemeine Birke	<i>Betula verrucosa</i> Ehrh.
Buche	Rotbuche	<i>Fagus silvatica</i> L.
Eiche	Stieleiche	<i>Quercus robur</i> L.
Walnuss	Europäischer Walnussbaum	<i>Juglans regia</i> L.
Fichte	Fichte	<i>Picea abies</i> Karst.
Kiefer	Kiefer	<i>Pinus silvestris</i> L.
Referenzmaterial	poröse Eigenschaften SSA, PV	Hersteller
CMK-3	840 m ² /g, 0,933 cm ³ /g	selbst synthetisiert
Hydraffin P800	1000 m ² /g, 0,623 cm ³ /g	Donau Carbon
Printex	1250 m ² /g, 3,380 cm ³ /g	Degussa

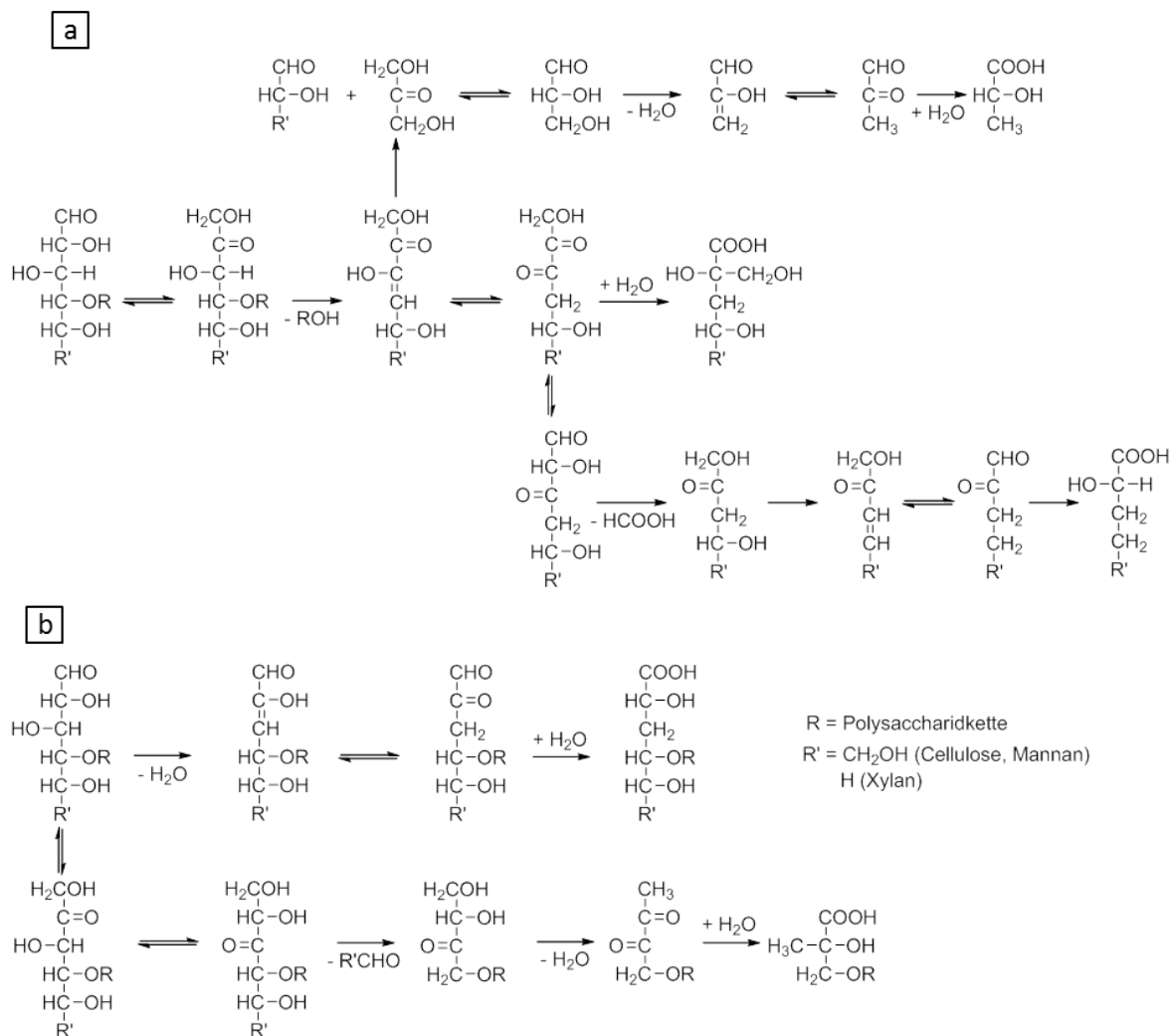


Abbildung A.1.: Polysaccharidabbau vom reduzierenden Ende. Peelingreaktionen (a) und Hauptabbruchreaktion nach Sjöström (b) im alkalischen Medium [26].

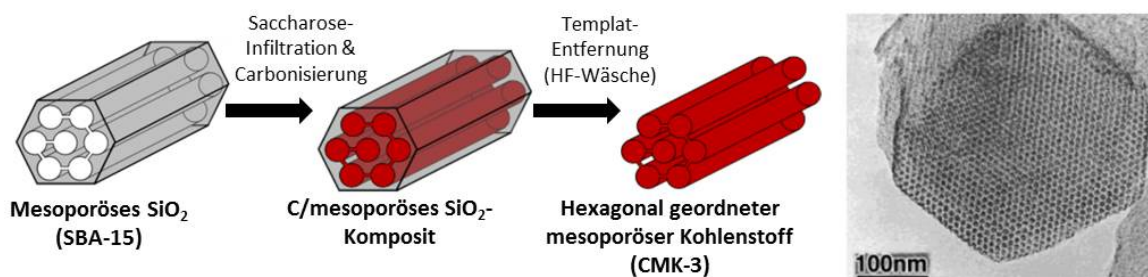


Abbildung A.2.: Synthese von CMK-3 aus mesoporösem Silikatemplat SBA-15 und TEM-Aufnahme der hexagonal geordneten mesoporösen Kohlenstoffstruktur (entnommen aus [6]).

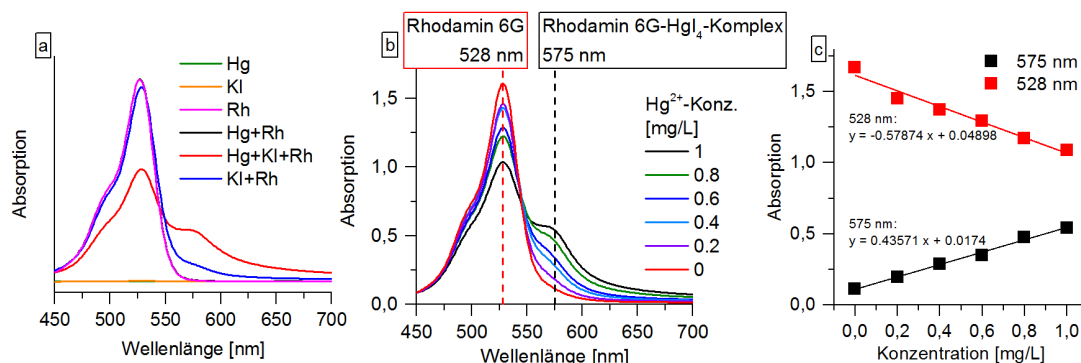


Abbildung A.3.: UV/Vis-Spektren (a) einer HgCl₂-, KI- und Rhodamin 6G-Lösung (Rh), sowie Mischungen aller drei Lösungen. KI- und Hg-Lösungen zeigen keine Absorption im Bereich von 450 - 700 nm, die reine Rhodamin 6G-Lösung, sowie die Mischung von Rhodamin 6G und KI bzw. Hg²⁺ zeigen ein typisches Maximum bei 528 nm. Durch Komplexierung aller drei Komponenten kann ein weiteres Adsorptionsmaximum bei 575 nm identifiziert werden. Konzentrationsabhängige Spektren (b). Rhodamin 6G wird dabei im Überschuss eingesetzt. Durch Erhöhung der Hg²⁺-Konzentration sinkt das Absorptionsmaximum bei 528 nm während das Maximum bei 575 nm steigt. Kalibriergeraden (c) für beide Adsorptionsmaxima zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration.

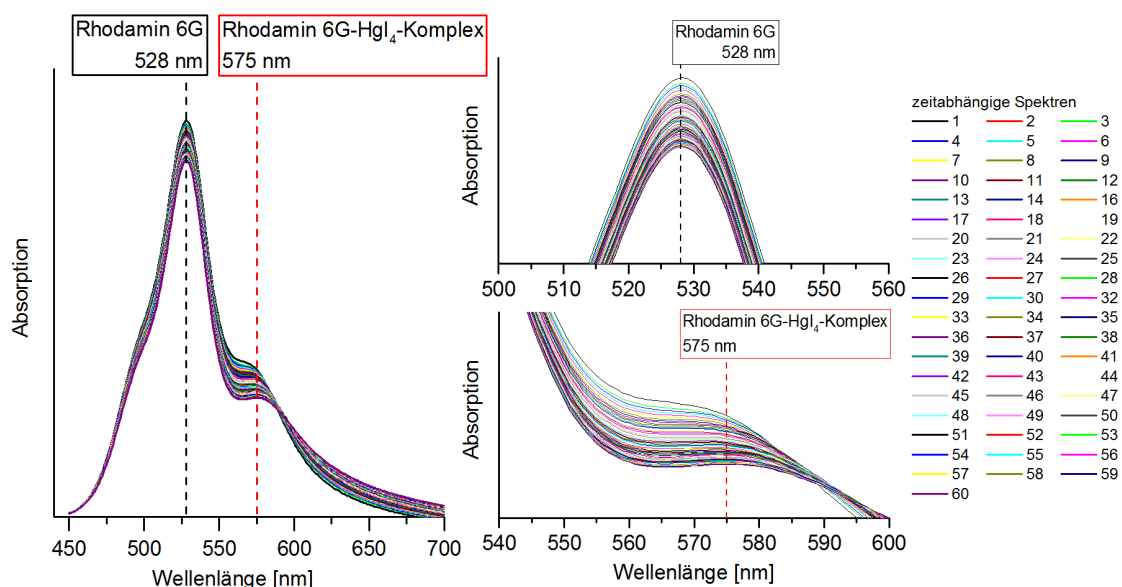


Abbildung A.4.: Zeitabhängige UV/Vis-Spektren der Rhodamin-KI-Hg-Mischung. Aufgrund der Instabilität und Ausfällung des Komplexes kann mit der Zeit eine deutliche Abnahme des Spektrums beobachtet werden.

Tabelle A.4.: Charakteristische IR-Schwingungen von Cellulose und Lignin [24, 26].

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungen in der Cellu- lose	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungen im Lignin
3450 - 3350	OH-Valenzschwingung (freie OH und intermoleku- lare Wasserstoffbindungen)	3450 - 3350	OH-Valenzschwingung (freie OH und intermolekulare Wasserstoff- bindungen)
2910	CH ₂ -Valenzschwingung	2940, 2875 - 2850	Methyl- & Methylengruppen
1635	Adsorbiertes H ₂ O	1680	CO-Valenzschwingung
1430	CH ₂ -Deformations- schwingung	1595, 1513	Schwingung des aromatischen Skeletts
1390 - 1330	CH-Deformations- schwingung	1470 -1460	CH-Deformationsschwingung asymmetrisch
1260	OH-Deformations- schwingung	1430	Schwingung des aromatischen Skeletts
1290	CH ₂ -Deformations- schwingung	1330 - 1235	Syringylkern CO-Schwingung (nur bei Laubholzlignin)
1155	C-O-C-Valenzschwingung	1270, 1230	Guaiacylkern
1110 - 1050	C-C-Valenz- und Ring- schwingungen	1130	Aromatische CH-Deformations- schwingung (Syringyl)
895	C-C-Valenz- und Ring- schwingungen	1085	CO-Deformationsschwingung, se- kundäre Alkohole & azyklische Äther
670	OH-Deformations- schwingung	1040 - 1030	Aromatische Deformations- schwingung, Guaiacyltyp, CO-Deformationsschwingung prim. Alkohol
		860 - 770	Aromatische CH-Deformations- schwingung

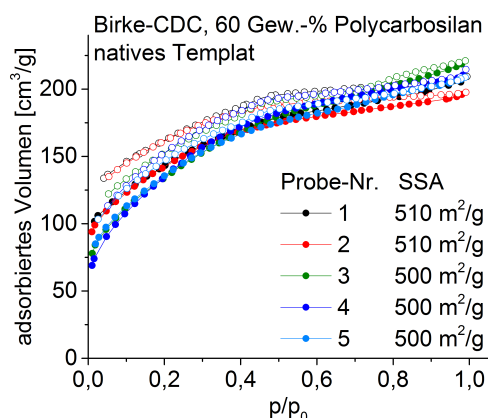


Abbildung A.5.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) und spezifische Oberflächen (SSA) von fünf verschiedenen Birken-CDC-Proben, identisch synthetisiert über Imprägnierung des nativen Birkentemplates mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung, zeigen die Reproduzierbarkeit der Synthese.

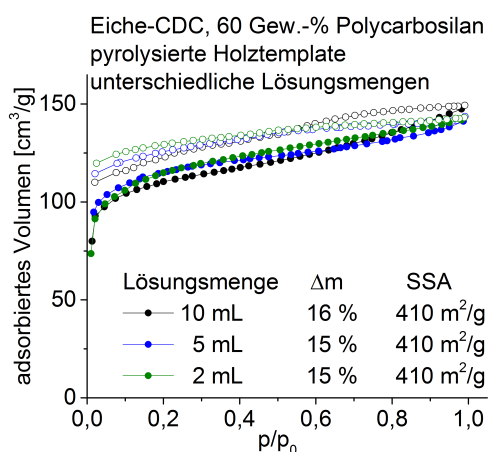


Abbildung A.6.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K), Massezunahmen (Δm) und spezifische Oberflächen (SSA) von Eichen-CDC-Proben, synthetisiert über Imprägnierung des pyrolysierten Eichentemplates mit 60 Gew.-% Polycarbosilanlösung und unterschiedlichen Lösungsmengen. Die Menge an infiltriertem Material und dadurch die spezifische Oberfläche des Holz-CDCs ist unabhängig von der Lösungsmittelmenge.

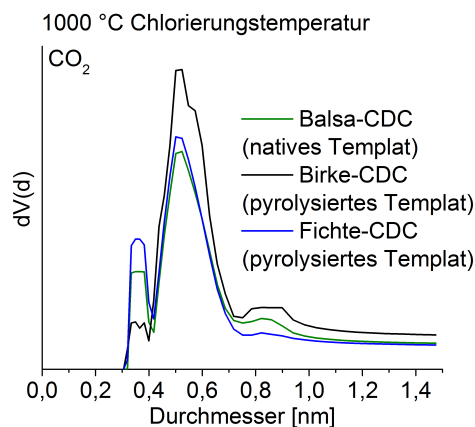


Abbildung A.7.: Die aus Kohlenstoffdioxidphysisorptionsmessungen (298 K) bestimmten Mikroporenverteilungen von Balsa-CDC, Birke-CDC und Fichte-CDC, chloriert bei 1000 °C, zeigen den hohen Ultra- und Submikroporenanteil der Materialien.

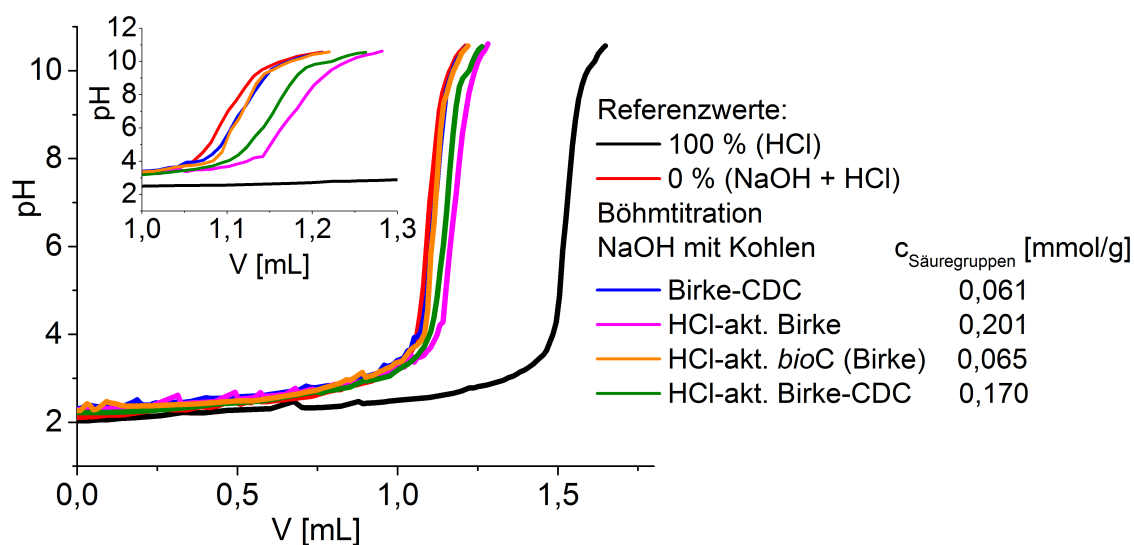


Abbildung A.8.: Böhmtitration von NaOH, versetzt mit HCl-aktiviertem Birkenholz, *bioC* und Birken-CDC, sowie unbehandeltem Birken-CDC. Reine HCl und NaOH mit HCl dienen als Referenzwerte. Alle untersuchten Kohlen zeigen einen geringen Gehalt an funktionellen sauren Gruppen.

Tabelle A.5.: Über EDX-Messungen bestimmte Elementarzusammensetzung des pyrolysierten Birkentemplates (*bioC*), des wasserdampf-aktivierten Birkenholzes (BirkeH₂O50) und verschiedener aktivierter Birken-CDCs.

Probe	C [at%]	O [at%]	Si [at%]	Rest [at%]
<i>bioC</i> (von Birke)	94,6	5,2	–	0,2
BirkeH ₂ O50	97,0	3,0	–	0
BirkeH ₂ O50_CDC100	94,8	3,5	0,6	1,1
BirkeH ₂ O80_CDC100	96,5	2,5	0,2	0,8
BirkeCO ₂ 950_CDC100	96,3	2,1	0,2	1,4

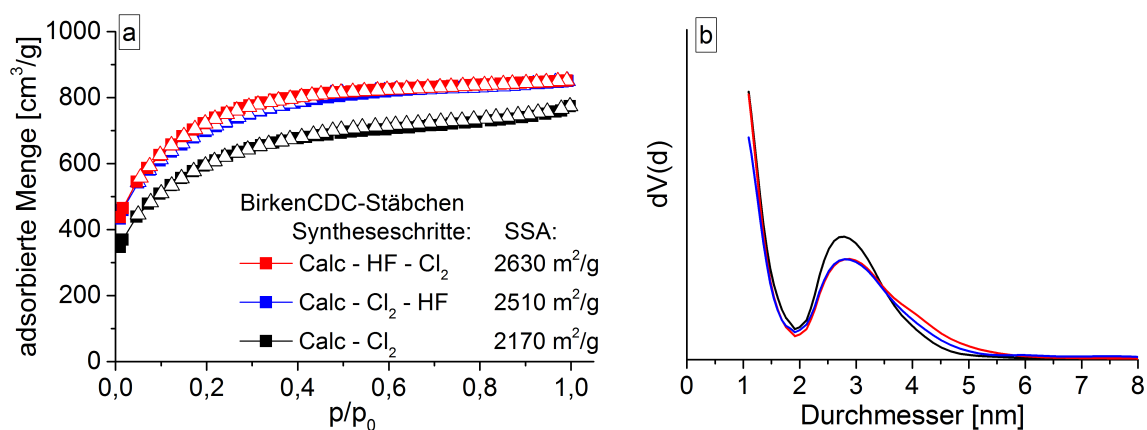


Abbildung A.9.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) (a) und Porengrößenverteilung (b) von Birken-CDC-Stäbchen synthetisiert über verschiedene Synthesewege.

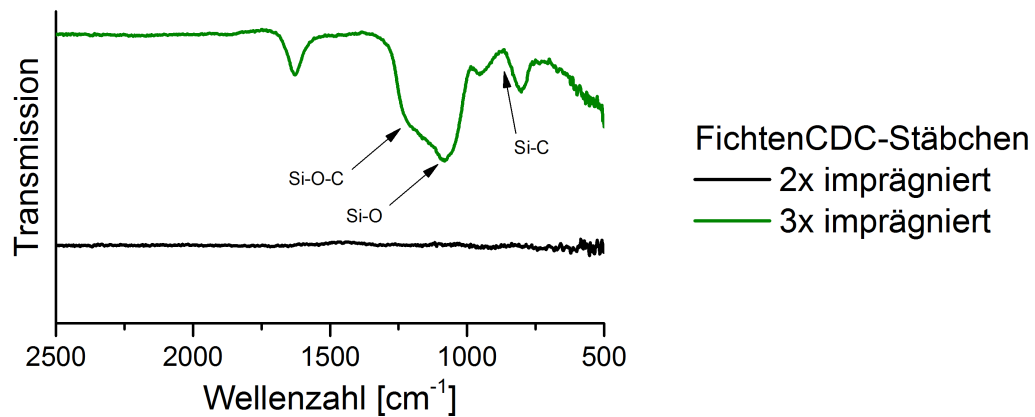


Abbildung A.10.: IR-Spektren von Fichten-CDC-Stäbchen, zweifach und dreifach imprägniert mit Polycarbosilanlösung. Während die doppelt imprägnierte Probe keine charakteristischen Schwingungen aufweist können deutlich Si-O- und Si-O-C-Schwingungen, allerdings keine Si-C-Schwingungen, wie sie für Siliziumcarbid typisch wären, identifiziert werden.

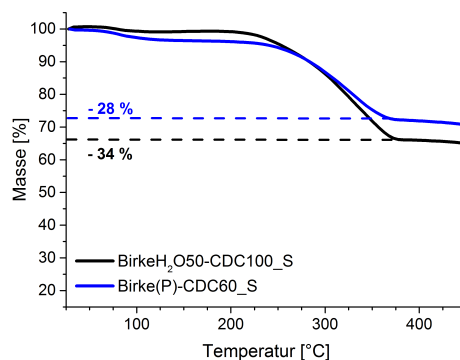


Abbildung A.11.: Thermogravimetrische Untersuchungen an Luft zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der C/S-Komposite.

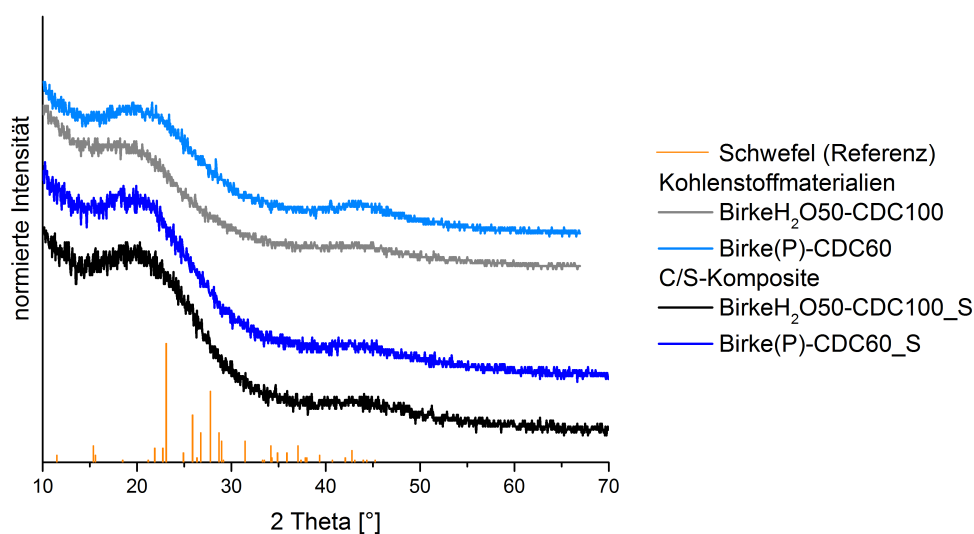


Abbildung A.12.: Röntgenpulverdiffraktogramme der untersuchten Kohlenstoffmaterialien und C/S-Komposite, sowie von einer Schwefelreferenz. In allen Proben können keine Schwefelreflexe identifiziert werden, was den amorphen Charakter des eingebrachten Schwefels zeigt.

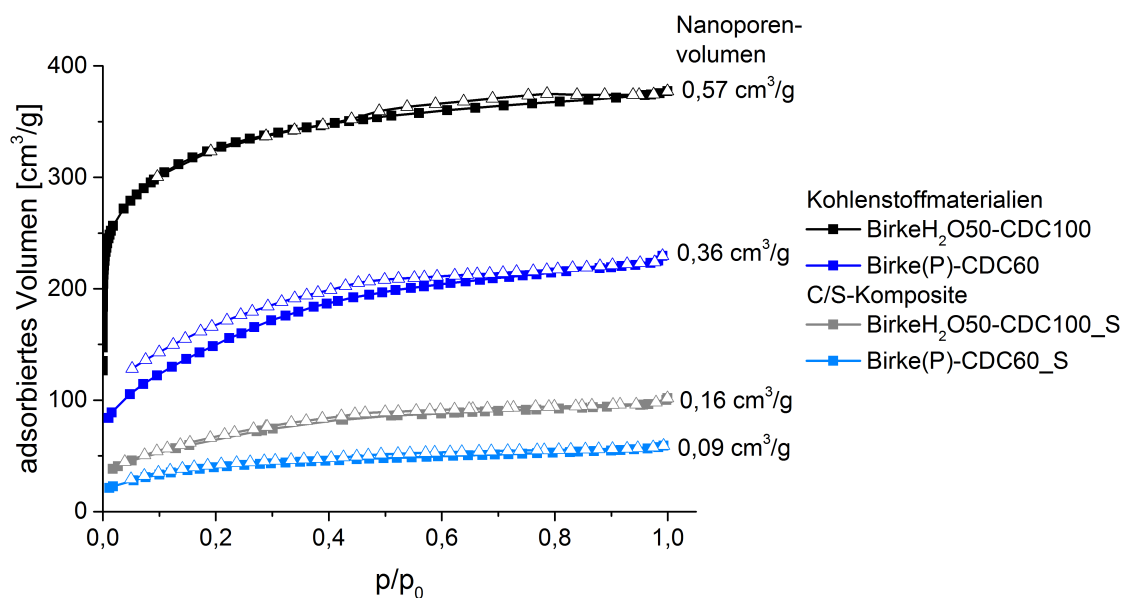


Abbildung A.13.: Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) der verwendeten Kohlenstoffmaterialien und C/S-Komposite. Es ist eine deutliche Abnahme des Porenvolumens durch die Füllung der Poren mit Schwefel sichtbar.

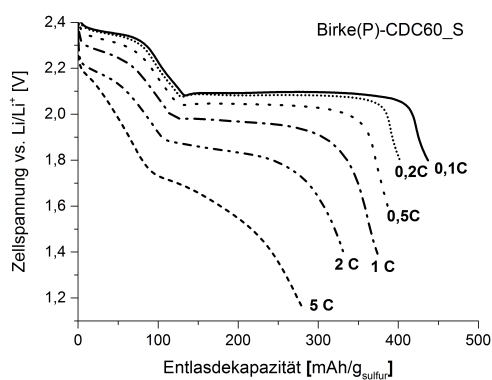


Abbildung A.14.: Entladungsprofile von Birke(P)-CDC60 bei verschiedenen Belastungen von 0,1C bis 5C. Alle Kurven wurden beim fünften Zyklus aufgenommen.

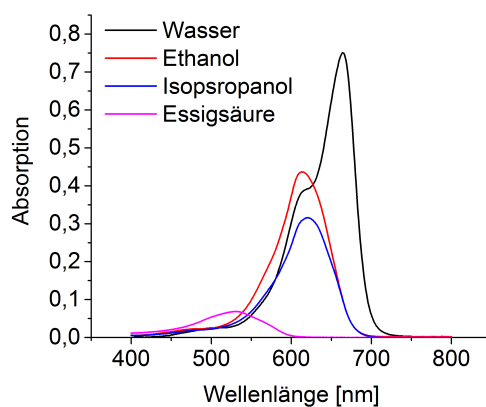


Abbildung A.15.: UV/Vis-Spektren von Methyleneblaulösungen bei der Desorption von Methyleneblau an Hydriffin P800 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Stefan Kaksel für das entgegengebrachte Vertrauen dieses vielversprechende, neue Thema am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I völlig eigenständig zu bearbeiten, bedanken. Für zahlreiche konstruktive Hinweise und Diskussionen, ebenso wie für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf zahlreichen Konferenzen zu präsentieren gilt mein großer Dank.

Zudem möchte ich Prof. Dr. Alexander Eychmüller für die Begutachtung der Arbeit danken. Großer Dank gilt Dr. Martin Oschatz und M. Sc. Winfried Nickel, die mich vom ersten Tage an herzlich in die „Kohlenstoffgruppe“ aufgenommen haben. Bei Dr. Martin Oschatz möchte ich mich im Besonderen für die Einführung in die CDC-Chemie und anregende Diskussionen zu Beginn meiner Promotionszeit bedanken. Dr. Lars Borchardt gilt ein großer Dank für die Zusammenarbeit des letzten Jahres, vorallem in Bezug auf Publikationen und die Anfertigung dieser Arbeit. Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen studentischen Hilfskräften Daniel Schletz und Tobias Nickel für ihre Arbeit, Ideen und Verschönerung des Laboralltages bedanken.

Frau Susanne Goldberg, Dr. Annika Leifert und M. Sc. Ulrike Koch möchte ich für die vielen schönen Stunden und Aufnahmen an den REM-Geräten danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Für die thermogravimetrischen Messungen möchte ich Dr. Ilka Kunert und für die Ramanmessunge M. Sc. Stefan Klosz danken. Dr. Martin von der Lehr von der Universität Gießen möchte ich für die Anfertigung der Quecksilberporosimetriemessungen und Dr. Gudrun Auffermann vom MPI für die Elementaranalyse danken. M. Sc. Patrick Strubel möchte ich für die elektrochemische Charakterisierung der Kathodenmaterialien und die schöne Zusammenarbeit in den letzten Jahren danken. Bei Dr. Irena Senkovska und M. Sc. Michelle Wöllner möchte ich mich für anregende Diskussionen zur Physisorption bzw. Infrasp-Technik bedanken, ebenso wie bei Frau Heidrun Fröde und Kerstin Zechel den guten Laborfeen des Physisorptionslabores. Dr. Susanne Dörfler, Gerlind Klemmt, Chris Herrmann und Stefanie Richter gilt ein großer Dank für die stets unkomplizierte Organisation rund um die Dissertation, ihr Organisationstalent auch in schwierigen Momenten und das stets offene Ohr bei Problemen.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe und im Besonderen bei den Labormitstreitern der 493 möchte ich mich für die stets sehr gute Arbeitsatmosphäre und den immer vorhandenen Spass beim Arbeiten bedanken. Bei Dr. Tim Biemelt, Dr. Guang-Ping Hao und Dr. Ines Hönicke möchte ich mich für die produktive Arbeitsatmosphäre im Büro bedanken. Dr. Ines Hönike gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen konstruktiven, wie auch außeruniversitären Gespräche und Ablenkungen in schwierigen Phasen der Promotion.

Abschließend möchte ich mich bei all jenen bedanken, die außerhalb der Universität in den letzten Jahren für mich da waren. Als erstes möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, die mich teilweise schon seit meiner Kindheit begleiten und stets für schöne Momente sorgen. Ein großer Dank gilt zudem meiner Familie, die trotz vieler schwieriger Momente, immer zusammengehalten hat und mein gesamtes Leben und vor allem auch die Studien- und Promotionszeit immer hinter mir standen. Als letztes möchte ich dem wohl wichtigsten Menschen in meinem Leben, meinem Mann Marcus, für die letzten wundervollen Jahre und die sicherlich noch vielen schönen kommenden Jahre danken. Dein offenes Ohr, guten Ratschläge und Zuversicht haben mich in tiefen Momenten wieder aufgebaut und im großem Maße zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Publikationen

S. Henning, L. Kühn, J. Herranz, J. Durst, T. Binniger, M. Nachtegaal, E. Gericke, A. Hoell, M. Werheid, W. Liu, M. Adam, S. Kaskel, A. Eychmüller, T.J. Schmidt, Pt-Ni Aerogels as Unsupported Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction, 2016, submitted.

M. Adam, P. Strubel, L. Borchardt, H. Althues, S. Dörfler, S. Kaskel, Trimodal hierarchical carbide-derived carbon monoliths from steam- and CO₂-activated wood templates for high rate lithium sulfur batteries, *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 3:24103-24111, 2015.

C. Rengers, S. Voitekhovich, S. Kittler, A. Wolf, M. Adam, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, 3D Assembly of Silica encapsulated Semiconductor Nanocrystals, *Nanoscale*, 7:12713-12721, 2015.

M. Adam, M. Oschatz, W. Nickel, S. Kaskel, Preparation of hierarchical porous biomorphic carbide-derived carbon by polycarbosilane impregnation of wood, *Microporous and Mesoporous Materials*, 210:26-31, 2015.

M. Oschatz, W. Nickel, M. Thommes, K. A. Cychosz, M. Leistner, M. Adam, G. Mondin, P. Strubel, L. Borchardt, S. Kaskel, Evolution of porosity in carbide-derived carbon aerogels, *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 2(43):18472-18479, 2014.

G.-P. Hao, M. Oschatz, W. Nickel, M. Adam, S. Kaskel, Design of functional nanostructured carbons for advanced heterogeneous catalysts: a review, *Current Organic Chemistry*, 18(10):1262-1279, 2014.

Tagungsbeiträge und -teilnahmen

10. - 11.11.2015 Posterbeitrag zur „Zukunft Energie“-Konferenz in Dresden
Hierarchical carbide-derived carbon materials from steam activated wood templates for application in LiS-batteries
 M. Adam, P. Strubel, S. Kaskel
- 03.09.2015 Vortrag beim „Mitteldeutschen Anorganiker Nachwuchssymposium“ in Chemnitz
Synthesis of highly porous carbide-derived carbon materials via bio-templating approach
 M. Adam, S. Kaskel
25. - 26.08.2015 Vortrag beim „Doktorandenseminar Adsorption“ in Magdeburg
Hierarchisch strukturierte karbidabgeleitete Kohlenstoffmaterialien aus Holztemplaten
 M. Adam, P. Strubel, S. Kaskel
13. - 17.07.2015 Posterbeitrag bei der Internationalen Kohlenstoffkonferenz „Carbon - innovation with carbon materials“ in Dresden
Synthesis of highly porous carbon rods via bio-templating approach
 M. Adam, S. Kaskel
25. - 27.02.2015 Posterbeitrag bei der „Deutschen Zeolith-Tagung“ in Oldenburg
Synthesis of carbide-derived carbon rods via wood templates
 M. Adam, M. Oschatz, S. Kaskel
12. - 13.11.2014 Tagungsteilnahme beim Workshop „Lithium-Sulfur-Batteries“ in Dresden
18. - 21.03.2014 Posterbeitrag bei der „bio-inspired materials“-Tagung in Potsdam
Biomorphic Carbide-Derived Carbons (CDCs) from Wood Templates
 M. Adam, M. Oschatz, W. Nickel, S. Kaskel
26. - 28.02.2014 Posterbeitrag bei der „Deutschen Zeolith-Tagung“ in Paderborn

Wood as biotemplate for hierarchically CDC structures

M. Adam, M. Oschatz, S. Kaskel

06. - 07.11.2013 Tagungsteilnahme beim Workshop „Lithium-Sulfur-Batteries“ in Dresden
06. - 08.03.2013 Tagungsteilnahme bei der „Deutschen Zeolith-Tagung“ in Hamburg
04. - 06.10.2011 Vortrag bei der DGMK-Konferenz „Catalysis - Innovative Applications in Petrochemistry and Refining“ in Dresden
Hydrocracking of Ethyllaurate on Bifunctional Micro-/Mesoporous composite Materials
 M. Adam, O. Busse, W. Reschetilowski
16. - 18.3.2011 Posterbeitrag beim „Jahrestreffen deutscher Katalytiker“ in Weimar
Untersuchungen zum Einfluss der Metallbeladung von mikro-/mesoporösen Kompositmaterialien auf das Hydrospalten von Ethyllaurat
 M. Adam, O. Busse, W. Reschetilowski

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 29.04.2016

Marion Adam

Die Dissertation wurde an der Technischen Universität Dresden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. S. Kaskel angefertigt. Zudem versichere ich, dass bisher keine erfolglosen früheren Promotionsverfahren stattgefunden haben.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften vom 23.02.2011 in geänderter Fassung vom 15.06.2011 und 18.06.2014 an.

Dresden, den 29.04.2016

Marion Adam